



**Neue Ein-Topf-Verfahren zur Synthese
von funktionellen Materialien und
Phenothiazinderivate zur Oberflächenmodifikation**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Vorgelegt von
Dominik Urselmann
aus Oberhausen

Im März 2013

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. T. J. J. Müller

Korreferent: PD. Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2013

Erklärung

Die hier vorliegende Arbeit wurde von mir eigenständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind im Text der Arbeit kenntlich gemacht.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher noch keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 28.03.2013

(Dominik Urselmann)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2010 bis April 2013 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen meinen Dank aussprechen die mich in den vergangenen Jahren während der Entstehung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben und so zum Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die interessante Themenstellung, zahlreiche Anregungen und die hervorragende Betreuung, jedoch auch für die stets vorhandene wissenschaftliche Freiheit während der Durchführung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt ebenfalls PD Dr. Klaus Schaper für die stets aufgeschlossene und freundliche Zusammenarbeit sowie die Übernahme der Korreferentschaft.

Dr. Bernhard Mayer danke ich für viele hilfreiche Ratschläge, die zuverlässige und freundliche Hilfe bei den unzähligen kleinen und großen Problemen des Laboralltags sowie für das Schaffen einer außergewöhnlich guten Arbeitsatmosphäre. Mein Dank gilt auch Heidi Webers, Dagmar Riedel, Eric Schönstein und Ute Köhler für die zuverlässige und stets freundliche Zusammenarbeit und die Versorgung mit allem Notwendigen sowie Dagmar Koschel darüber hinaus für die schnelle Aufnahme von IR-Spektren. Dr. Stefan Beutner danke ich für die legendär gute Organisation von scheinbar allem, nicht nur innerhalb des Arbeitskreises.

Meinen Laborkollegen Oliver und Nicolai danke ich für die stets gute Laboratmosphäre und die problemlose Zusammenarbeit. Meinen früheren und aktuellen 'Nachbarn' Boris, Jesco, Iani und Dragutin für viele sehr hilfreiche Gespräche, Anregungen und oftmals auch für eine durchdringende musikalische Horizonterweiterung. Besonders möchte ich auch Marco und Fabian für die unzähligen Diskussionen, Denkanstöße und die Begeisterung für neue Ideen danken, die häufig wesentlich zu meiner Motivation beigetragen und so die tägliche Arbeit erleichtert haben. Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Catherine und Sarah, deren 'Oase' ich oftmals nicht nur mit frischem Wasser, sondern auch mit frischem Mut und guter Laune verlassen habe. Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Müller für ein über die Jahre und diverse personelle Veränderungen hinweg stets offenes, freundschaftliches und produktives Miteinander, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Arbeitszeit.

Danken möchte ich auch meinen ehemaligen Bachelorstudenten Dragutin, Jakob und Konstantin, die im Rahmen ihrer Arbeit mit Engagement und Fleiß zur Weiterentwicklung der von mir bearbeiteten Themengebiete beigetragen haben.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Tommes und Herrn Bürgel für die schnelle und engagierte Aufnahme der Massenspektren und deren Interpretation. Herrn Dr. Peters, Herrn Behm und zuletzt auch besonders Frau Beuer danke ich für die Aufnahme zahlreicher gut

interpretierbarer NMR-Spektren trotz oftmals schwieriger Proben. Gleiches gilt auch für Frau Zerta für die stets freundliche und schnelle Erledigung der Elementaranalysen.

Meinen Freunden danke ich für zu Vieles um es hier im Einzelnen aufschreiben zu können. Besonders möchte ich jedoch denjenigen danken, die während der oftmals stressigen oder schwierigen Abschlussphase meiner Promotion für mich da waren. Danke dafür.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern sowie meiner ganzen Familie danken, die mir durch stetigen Zuspruch durch mein Studium und diese Arbeit geholfen und beides durch finanzielle Unterstützung erst ermöglicht haben. Danke dass ich mich stets auf euch verlassen kann!

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
1	Summary	9
2	Einleitung und Aufgabenstellung	17
2.1	Einleitung	17
2.2	Aufgabenstellung.....	24
3	Allgemeiner Teil	25
3.1	Kenntnisstand und Literaturübersicht	25
3.1.1	Eigenschaften des Phenothiazins	25
3.1.2	Synthese des Phenothiazingerüsts	27
3.1.3	Molekülbasierte Elektronik	29
3.1.3.1	Organische Elektronik (OE)	30
3.1.3.2	Molekularelektronik (ME)	40
3.2	<i>Sonogashira</i> -Entschützungs- <i>Glaser</i> -Sequenz zur Darstellung von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen	48
3.2.1	Literaturübersicht zu 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen.....	48
3.2.1.1	Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus terminalen Alkinen ...	48
3.2.1.2	Anwendungsbereiche von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen.....	51
3.2.2	Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus (Hetero)Aryliodiden	54
3.2.3	Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus (Hetero)Arylbromiden	59
3.2.4	Charakterisierung der 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiine.....	60
3.3	<i>Sonogashira</i> -Entschützungs- <i>Glaser</i> -Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen	63
3.3.1	Literaturübersicht 2,5-Di(hetero)arylthiophene	63
3.3.1.1	Synthese von Thiophenen aus 1,3-Butadiinen.....	63
3.3.1.2	Anwendungsbereiche der 2,5-Di(hetero)arylthiophene	64
3.3.2	Synthese von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen aus (Hetero)Aryliodiden	67
3.3.3	Synthese von 2,5-Di(phenothiazinyl)thiophenen.....	77
3.3.4	Synthese von 3-Benzyl-2,5-Diphenylthiophen	81
3.3.5	Charakterisierung der 2,5-Di(hetero)arylthiophene.....	82
3.3.6	Photophysikalische Eigenschaften der 2,5-Di(hetero)arylthiophene	85
3.3.7	Cyclovoltammetrie der 2,5-Di(hetero)arylthiophene.....	92
3.4	Phenothiazinderivate zur Adsorption an Goldoberflächen.....	99
3.4.1	Literaturübersicht Phenothiazine auf Goldoberflächen	99
3.4.1.1	Selbstorganisierte Phenothiazin-Monolagen	99

3.4.1.2	Trialkylstannane zur Oberflächenmodifikation.....	101
3.4.1.3	Eigenschaften und Reaktivität des [C ₆₀]Fullerens.....	103
3.4.1.4	Phenothiazin-[C ₆₀]Fulleren-Diaden.....	107
3.4.2	Synthese von thioacetylierten Phenothiazin-Derivaten.....	110
3.4.3	Charakterisierung der thioacetylierten Phenothiazinderivate.....	117
3.4.4	Photophysikalische Eigenschaften der thioacetylierten Phenothiazin-Derivate.....	119
3.4.5	Cyclovoltammetrie der thioacetylierten Phenothiazine.....	121
3.4.6	Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Phenothiazine 21 und 22 auf einer Au{111}-Oberfläche.....	123
3.4.7	Synthese von trimethylstannylierten Phenothiazin-Derivaten.....	128
3.4.8	Charakterisierung der trimethylstannylierten Phenothiazinderivate.....	131
3.4.9	Photophysikalische Eigenschaften von trimethylstannylierten Phenothiazin-Derivaten.....	131
3.4.10	Cyclovoltammetrie der trimethylstannylierten Phenothiazine.....	133
3.4.11	Synthese einer Phenothiazin-[C ₆₀]Fulleren-Diade.....	135
3.4.11.1	Synthese der Phenothiazincarbonsäure-Einheit.....	136
3.4.11.2	Synthese eines Aminofullerens.....	143
3.4.12	Charakterisierung der Phenothiazin-Fulleren-Diade und ihrer Vorstufen.....	147
3.4.13	Photophysikalische Eigenschaften der Phenothiazin-Fulleren-Diade.....	151
3.4.14	Cyclovoltammetrie der Phenothiazin-Fulleren-Diade.....	152
4	Ausblick.....	154
5	Experimenteller Teil.....	158
5.1	Angaben zur Analytik.....	158
5.2	Allgemeine Synthesevorschrift (V1) zur Darstellung von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus (Hetero)Aryliodiden.....	161
5.3	Synthese von 1,4-Bis(10-ethyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)buta-1,3-diin (2p).....	170
5.4	Allgemeine Synthesevorschrift (V2) zur Darstellung von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen aus (Hetero)Aryliodiden.....	171
5.5	Allgemeine Synthesevorschrift (V3) zur Darstellung von 2,5-Di(phenothiazinyl)thiophenen.....	183
5.6	Synthese verschiedener Phenothiazinderivate.....	186
5.7	Allgemeine Synthesevorschrift (V4) zur Darstellung von Phenothiazinderivaten mit der BLEBS-Sequenz.....	191
5.8	Allgemeine Synthesevorschrift (V5) zur Darstellung von Iodaromaten mittels einer Halogenaustauschreaktion.....	194
5.9	Allgemeine Synthesevorschrift (V6) zur Darstellung von internen Ethinyl-Phenothiazinen.....	198

5.10	Allgemeine Synthesevorschrift (V7) zur Darstellung von terminalen Ethinyl-Phenothiazinen	203
5.11	Allgemeine Synthesevorschrift (V8) zur Darstellung von Thioacetyl-Phenothiazinen	206
5.12	Synthese von Thioessigsäure-S-(4-(10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin-3-yl)phenyl)ester (26)	211
5.13	Allgemeine Synthesevorschrift (V9) zur Darstellung von Trimethylstannyl-Phenothiazinen	212
5.14	Synthese einer Phenothiazin-[C ₆₀]Fulleren-Diade	214
5.15	Synthese von 3-Benzyl-2,5-diphenylthiophen (12) ⁷⁷	224
5.16	Synthese von 1,2-Bis(4-iodphenyl)disulfan (27)	225
6	Anhang	226
7	Molekülverzeichnis	229
8	Literaturverzeichnis	235

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
Abs.	Absorption
Äquiv.	Äquivalente
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>tert</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
δ	chemische Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϵ	Extinktionskoeffizient in der UV/Vis-Spektroskopie
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential in der Cyclovoltammetrie
EA	Elementaranalyse
EI ⁺	Elektronenstoßionisation (engl. „electron impact“) unter Erzeugung positiver Ionen
Φ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
gef.	gefunden
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: „highest occupied molecular orbital“)
HRMS	Massenspektrometrie mit hoher Auflösung (engl.: „high resolution mass spectrometry“)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: „lowest unoccupied molecular orbital“)
LM	Lösungsmittel
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (engl.: „matrix-assisted laser desorption/ionisation“)
ME	Molekularelektronik
MW	Mikrowellenreaktor
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHE	Standard-Wasserstoffelektrode (engl.: „normal hydrogen electrode“)

OE	organische Elektronik
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SAM	self assembled monolayer
Smp.	Schmelzpunkt
T3P	cyclisches Propanphosphonsäureanhydrid
TBAF	<i>tert</i> -(<i>n</i> -Butyl)ammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan; als Substituent Trimethylsilyl-
TMSA	Trimethylsilylacetylen
(v/v)	Mengenverhältnis: Angabe in Volumen zu Volumen (engl.: „volume“)
(w/w)	Mengenverhältnis: Angabe in Gewicht zu Gewicht (engl.: „weight“)
UV/Vis	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich des Lichtes

1 Zusammenfassung

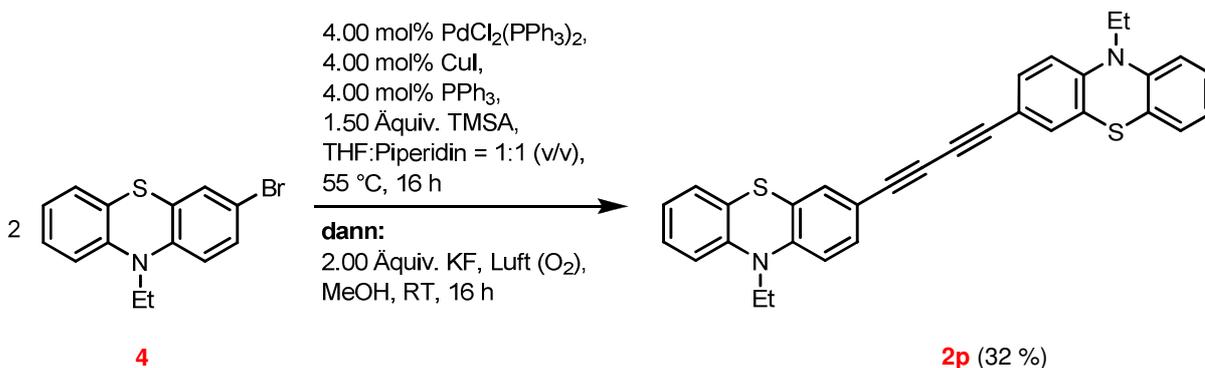
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neuartige Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von symmetrischen 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus Halogenaromaten entwickelt und optimiert. Aufbauend auf dieser Sequenz konnte eine Methode zur Synthese von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen erschlossen werden. Weiterhin wurden verschiedene (oligo)phenothiazinartige Verbindungen mit Thioacetat- oder Trimethylstannyl-Terminus für rastertunnelmikroskopische Untersuchungen bereitgestellt.

Zuerst wurde eine neuartige Reaktionssequenz basierend auf der *Sonogashira*-Kupplung eines (Hetero)Arylhalogenids mit TMSA, dem Freisetzen des terminalen Alkins und einer oxidativen *Glaser*-Dimerisierung durch Luftsauerstoff entwickelt und untersucht (*Sonogashira*-Entschüttungs-*Glaser*-Sequenz). Durch die Kombination zweier palladium- und kupferkatalysierter Umsetzungen im Ein-Topf-Verfahren ergab sich eine sehr effiziente, konsekutiv bimetallisch katalysierte Reaktionsfolge zur Synthese von vielseitig verwendbaren 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen. Die hohe Toleranz der Sequenz gegenüber unterschiedlichen funktionellen Gruppen konnte anhand von 15 Beispielen belegt werden (Schema 1).



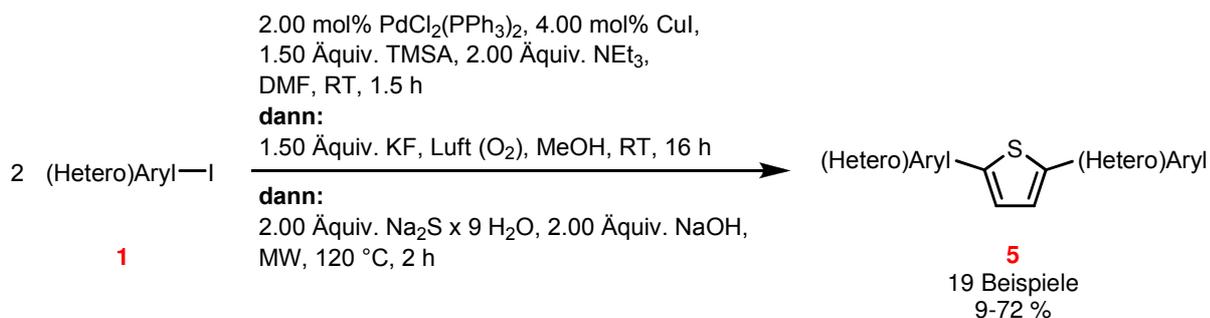
Schema 1: Allgemeine Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von (Hetero)Aryliodiden **1** zu den 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen **2** in der *Sonogashira*-Entschüttungs-*Glaser*-Sequenz.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen im einleitenden *Sonogashira*-Schritt konnten auch Arylbromide umgesetzt werden, was den wesentlichen Einfluss der hier gewählten Parameter auf das Substratspektrum verdeutlicht und die Robustheit der Sequenz gegenüber variierenden Katalysatorsystemem und Basen unterstreicht (Schema 2).



Schema 2: *Sonogashira*-Entschüttungs-*Glaser*-Sequenz unter modifizierten Bedingungen.

Aufbauend auf dieser Methode war es im Anschluss möglich *in situ* gebildete 1,3-Butadiene weiterhin im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion unter dielektrischem Erhitzen mit Natriumsulfid umzusetzen und so zu 2,5-Di(hetero)arylthiophenen zu gelangen. Die sich ergebende Pseudo-Fünfkostenreaktion stellt einen präparativ bestechend einfachen Zugang zu dieser Stoffklasse dar und lieferte 19 mono- oder polycyclisch substituierte Thiophen-Derivate in mittleren bis guten Ausbeuten (Schema 35).



Schema 3: Optimierte Bedingungen für die *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz zur Synthese von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen **5**.

Die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften einiger speziell für Anwendungen als organische Halbleiter in Betracht kommender Derivate wurden eingehend untersucht und zur Bestimmung der Lage der Grenzorbitale herangezogen (Abbildung 1). Die erhaltenen Daten wurden zusätzlich mittels theoretischer Rechnungen auf DFT-Niveau betrachtet.

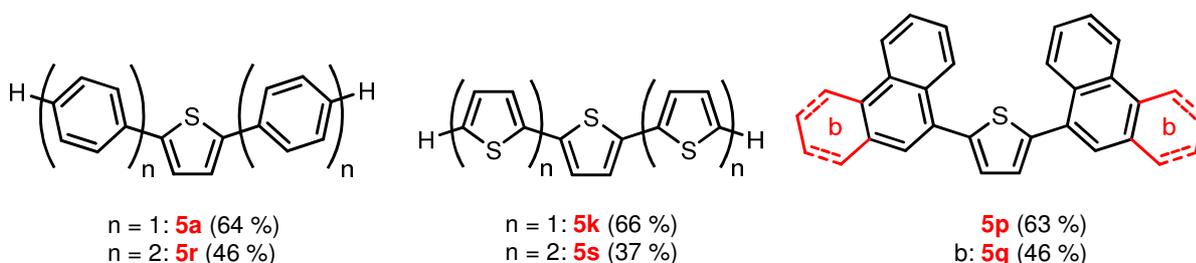
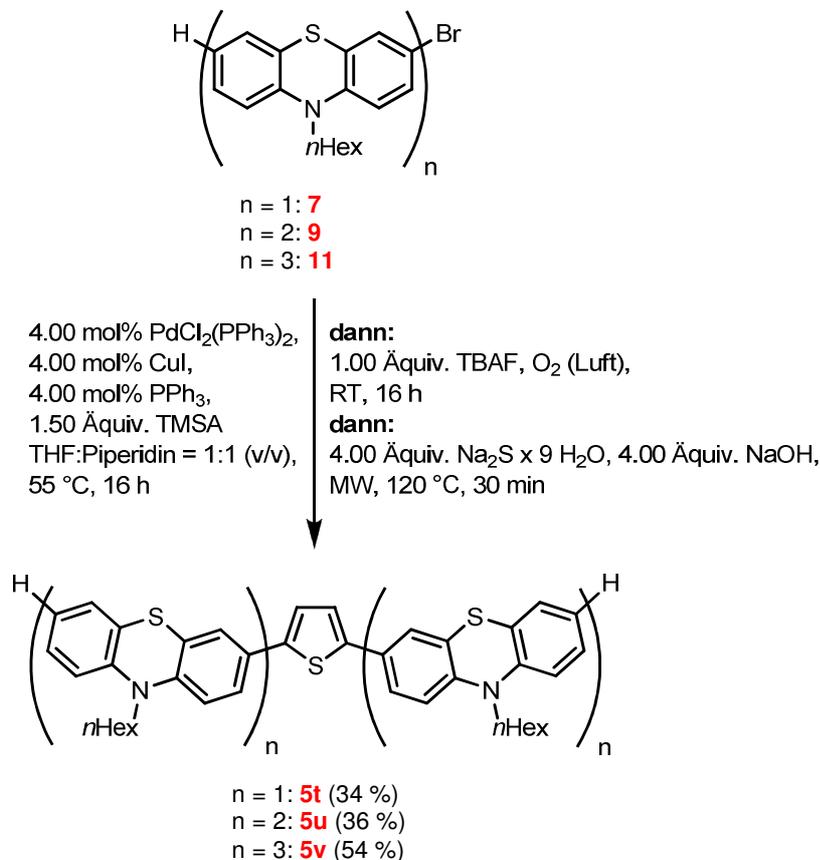


Abbildung 1: 2,5-Di(hetero)arylthiophene für Anwendungen in der organischen Elektronik.

Die Thiophene **5a** sowie **5p** bis **5s** weisen mit Werten unterhalb von -5.0 eV gegenüber dem Vakuumniveau gut stabilisierte HOMOs auf, wodurch sie als interessante Materialien für p-Kanal FETs mit einer besonders hohen on/off-ratio in Frage kommen. Der HOMO-LUMO-Abstand von mehr als 3.2 eV (experimentell) bzw. 3.8 eV (berechnet) begünstigt eine hohe Stabilität der Materialien in einer reduktiven Umgebung.

Darüber hinaus konnte eine modifizierte Variante der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz ebenfalls erfolgreich zur Umsetzung von Brom(oligo)phenothiazinen

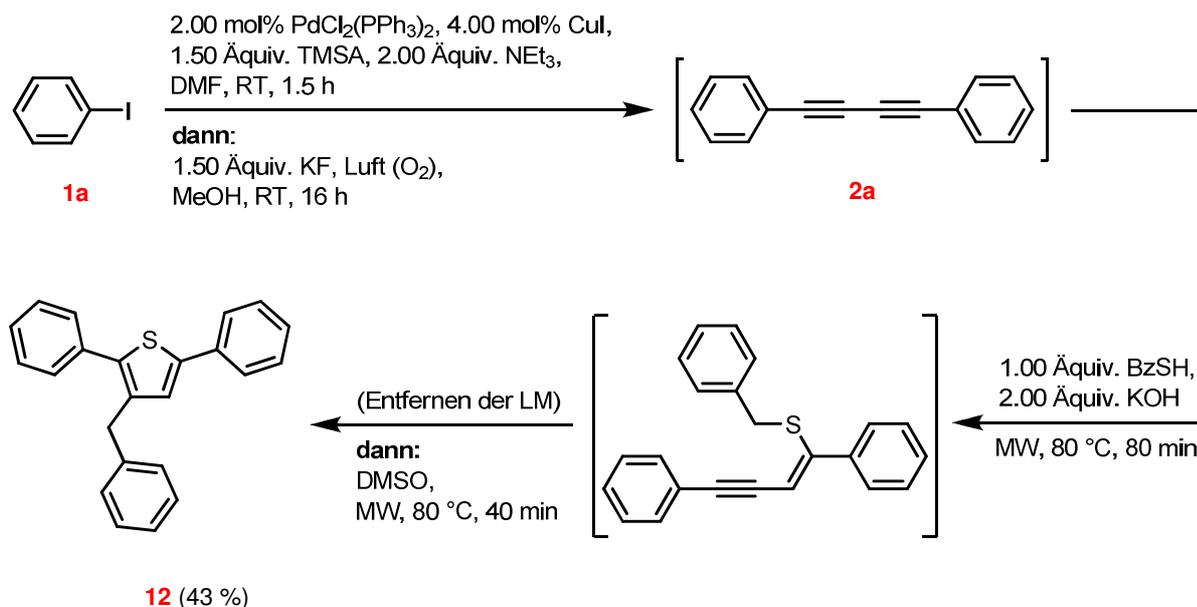
eingesetzt werden, wodurch eine homologe Reihe von neuartigen 2,5-(oligo)phenothiazinyl-substituierten Thiophen-Derivaten in mittlerer Ausbeute erhalten werden konnte (Schema 4).



Schema 4: Ein-Topf-Synthese von 2,5-Bis((oligo)phenothiazinyl)thiophenen auf Basis der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz.

Die Moleküle wurden ebenfalls mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie Cyclovoltammetrie untersucht. Die Verbindungen zeigen eine mit steigender Molekülgröße zunehmende, starke Absorption unterhalb von 400 nm und eine intensive grün-blaue Emission um 505 nm. Die elektrochemische Untersuchung zeigte für alle drei Verbindungen mehrfache reversible Oxidationsprozesse mit einer Erstoxidation zwischen $E_{1/2} = 545$ mV und $E_{1/2} = 645$ mV, wobei die Anzahl dieser Redoxprozesse mit der Anzahl der Phenothiazin-Einheiten im Molekül korreliert ist. Diese Tatsache stellt einen Beleg für die vorhandene elektronische Kommunikation der Phenothiazin-Einheiten über den zentralen Thiophen-Ring hinweg dar und lässt die Verbindungen **5t** bis **5v** als aussichtsreiche Materialien für Anwendungen als Lochleiter in der organischen Elektronik oder als molekulare Drähte in der unimolekularen Elektronik erscheinen.

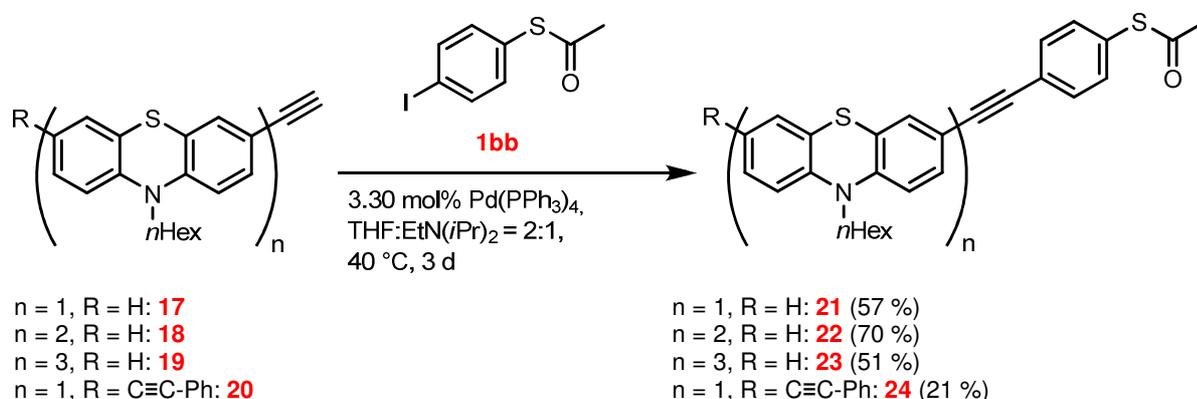
Neben den beschriebenen Synthesen von 2,5-substituierten Thiophen-Derivaten konnte durch Einsatz von Benzylthiol als Schwefelnucleophil auch die Synthese eines 2,3,5-triaryllisch substituierten Thiophens auf Basis der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz realisiert werden (Schema 5).



Schema 5: *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 3-Benzyl-2,5-Diphenylthiophen **12**.

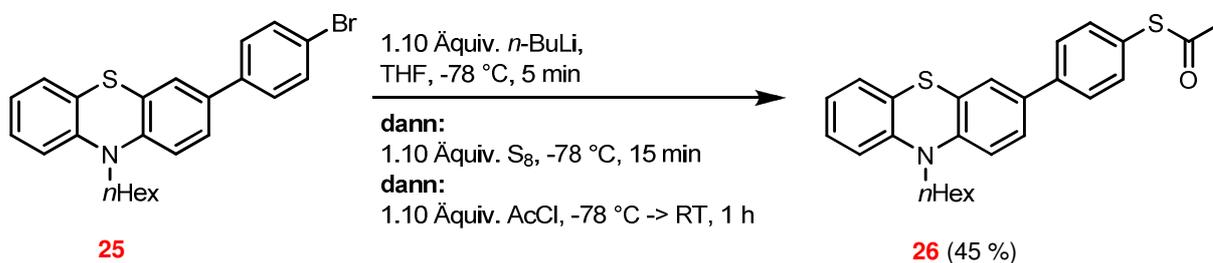
Die photophysikalischen und elektrochemischen Daten der Verbindung **12** stimmen weitgehend mit denen vergleichbarer 2,5-Di(hetero)arylthiophene überein. Durch die synthesebedingt vorhandenen Benzyl-Substituenten können Substanzen dieses Typs jedoch verbesserte Materialeigenschaften für die organische Elektronik wie eine gesteigerte Löslichkeit und eine amorphe, glasartige Beschaffenheit im Festkörper aufweisen.

Ein weiterer Fokus der Arbeit lag auf der Synthese von verschiedenen (oligo)pheno-thiazinhaltigen Materialien mit Thioacetyl- oder Trimethylstannyl-Terminus zur Chemisorption an Goldoberflächen. Die Synthese der thioacetylierten Derivate **21** bis **23** und **24** erfolgte durch *Sonogashira*-Kupplung von zuvor präparierten Pheno-thiazinyl-Alkinen mit dem entsprechend funktionalisierten Iodaromaten **1bb** und lieferte die gewünschten Verbindungen in mäßigen bis guten Ausbeuten (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Pheno-thiazine **21** bis **23** und **24** mit Thioacetyl-Terminus.

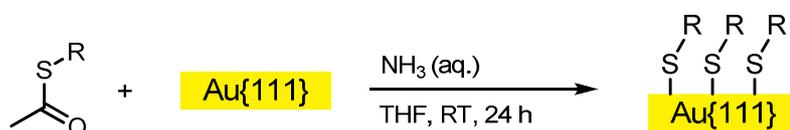
Ein weiteres Phenothiazin-Derivat mit Thiol-Terminus wurde ausgehend von dem Bromphenothiazin **25** durch Brom-Lithium-Austausch und Abfangen mit elementarem Schwefel gewonnen und *in situ* in das acetylgeschützte Derivat übergeführt (Schema 7).



Schema 7: Thioacetylierung des Bromphenothiazin-Derivates **25** zur Synthese der Verbindung **26**.

Die so gewonnenen Derivate **21** bis **24** und **26** wurden routinemäßig mittels photo-physikalischer und cyclovoltammetrischer Methoden untersucht und zeigten eine starke blau-grüne Fluoreszenz in Lösung sowie im Falle der oligomeren Phenothiazine die erwartete elektronische Kommunikation der Phenothiazin-Einheiten in der Cyclovoltammetrie.

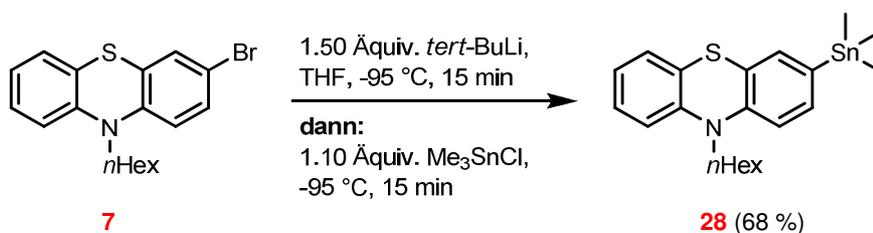
In Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Institut für elektronische Materialien am Peter Grünberg Institut des Forschungszentrums Jülich unter Leitung von Prof. Waser wurden von *M. Paßens* rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an den auf einer Au{111}-Oberfläche adsorbierten Verbindungen **21** und **22** durchgeführt (Schema 8).



Schema 8: Adsorption der Phenothiazine an einer Goldoberfläche.

Beide Moleküle bildeten geordnete Strukturen an der Goldoberfläche aus und konnten durch die Aufnahme von Strom-Spannungs-Diagrammen auf die Lage ihrer Grenzorbitale hin untersucht werden. In beiden Fällen stimmen die erhaltenen Werte gut mit den mittels der Cyclovoltammetrie und durch DFT-Rechnungen ermittelten überein.

Zusätzlich wurden einige zu den genannten thioacetylierten Verbindungen analoge Derivate mit Trimethylstannyl-Terminus dargestellt, die durch Transmetallierung des organischen Restes von Zinn auf Gold an einer Au{111}-Oberfläche adsorbieren und so eine direkte kovalente Bindung des organischen Restes an der Oberfläche ermöglichen. Die Synthese von trimethylstannylierten Phenothiazinen erfolgte durch Lithiierung eines entsprechenden, bromierten Vorläufers mit *tert*-Butyllithium und anschließendes Abfangen der entstandenen Spezies mit Trimethylzinnchlorid bei tiefen Temperaturen unterhalb von -90 °C (Schema 9 und Abbildung 2).



Schema 9: Synthese der Verbindung **28** unter Einsatz von *tert*-Butyllithium.

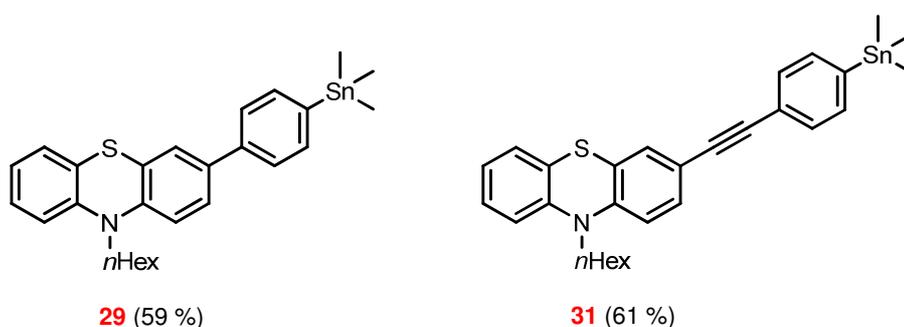
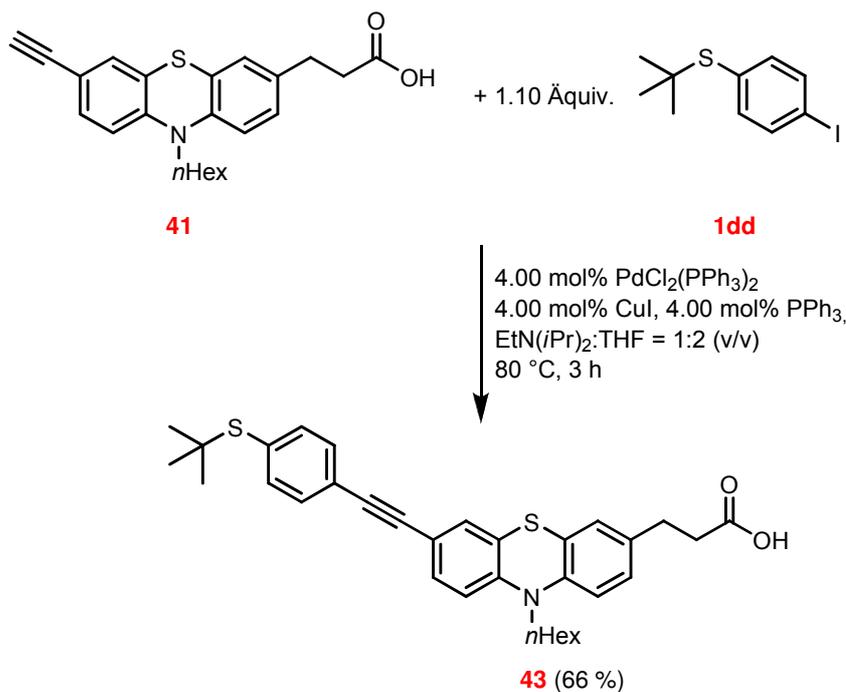


Abbildung 2: Verschiedene Phenothiazin-Derivate mit Trimethylstannyl-Terminus.

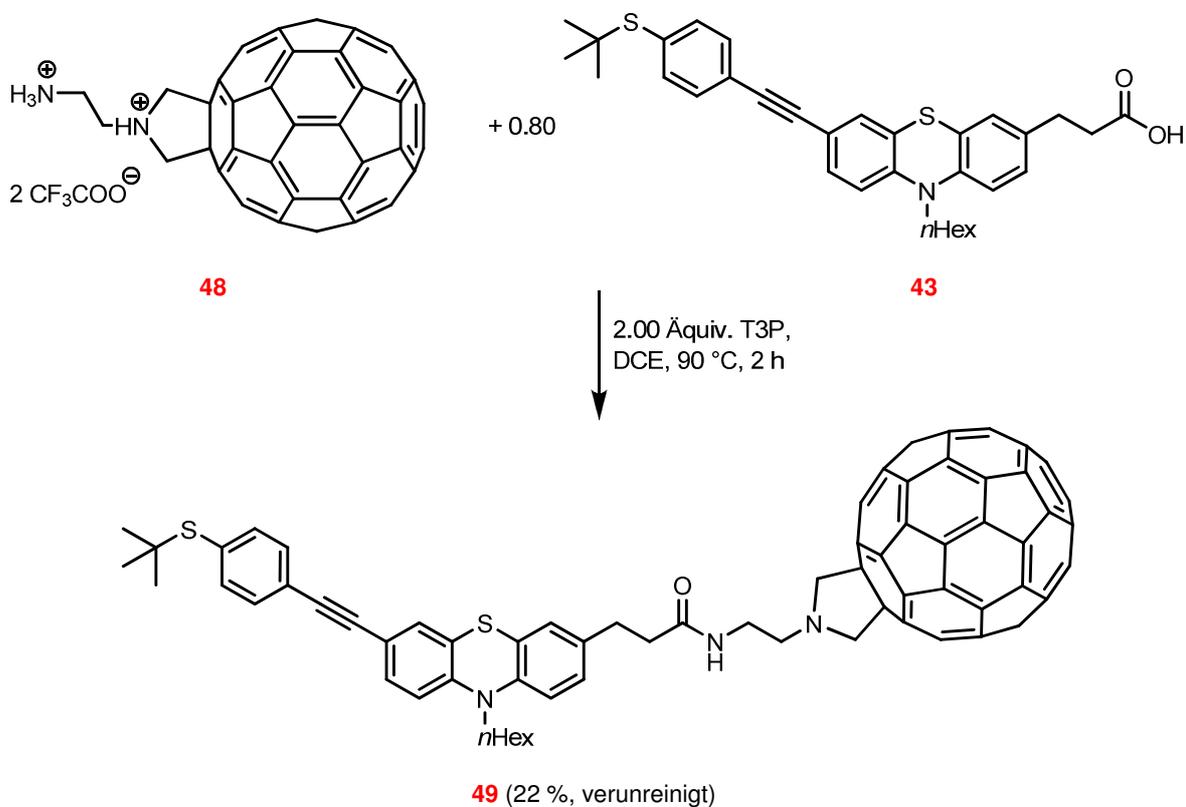
Die stannylierten Phenothiazine konnten in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten werden und zeigten sowohl in den photophysikalischen Messungen als auch in der Cyclovoltammetrie eine erwartungsgemäß gute Übereinstimmung mit den korrespondierenden, thioacetylierten Derivaten.

Schließlich wurde eine Donor-Akzeptor-Diade aus einem Phenothiazin und einem [C₆₀]Fulleren dargestellt und charakterisiert. Das Phenothiazin sollte hierbei mit einer Thiol-Funktionalität für die Adsorption an einer Goldoberfläche ausgestattet sein und über eine geeignete, nichtkonjugierte Amid-Brücke mit dem [C₆₀]Fulleren verbunden werden. Analog zu den vorangegangenen Synthesen thioacetylierter Phenothiazine wurde die benötigte Phenothiazin-Carbonsäure durch eine *Sonogashira*-Kupplung des entsprechenden Alkin-Vorläufers **41** mit dem entsprechend funktionalisierten Iodaromaten **1dd** in guter Ausbeute erhalten (Schema 10).



Schema 10: Synthese der Phenothiazin-Carbonsäure **43** mit geschützter Thiol-Funktionalität.

Die Amidknüpfung erfolgte durch Umsetzung der Carbonsäure **43** mit dem Pyrrolidino-[C₆₀]Fullerenamin **48** unter Einsatz des Aktivierungsreagenzes T3P (Schema 11).



Schema 11: Synthese der Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade **49**.

Die gewünschte Diade konnte in einer Ausbeute von 22 % und leicht verunreinigt erhalten werden. Nach aufwändiger Reinigung konnten photophysikalische Messungen durchgeführt

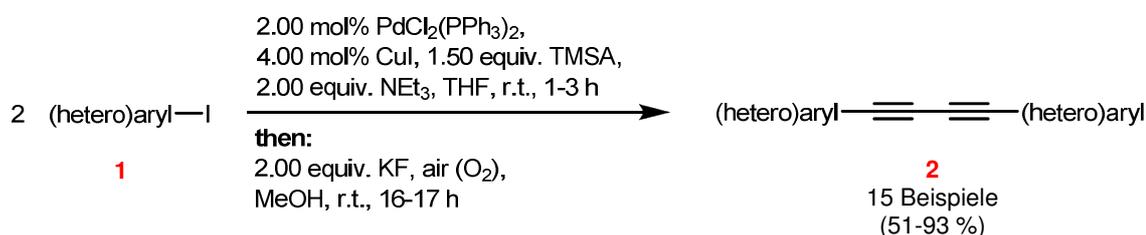
werden und zeigten die erwartete Entkopplung der Donor- und Akzeptorkomponenten im Grundzustand an, während die starke Fluoreszenz der Phenothiazin-Carbonsäure **43** in der Diade nahezu vollständig gelöscht ist. Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Diade zeigt die reversible Oxidation des Phenothiazin-Systems und die drei Reduktionswellen des [C₆₀]Fullerens.

Unter Berücksichtigung aller elektronischen Parameter der Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade ist die Depopulation des angeregten S¹-Zustands durch einen Photoelektronentransfer denkbar.

1 Summary

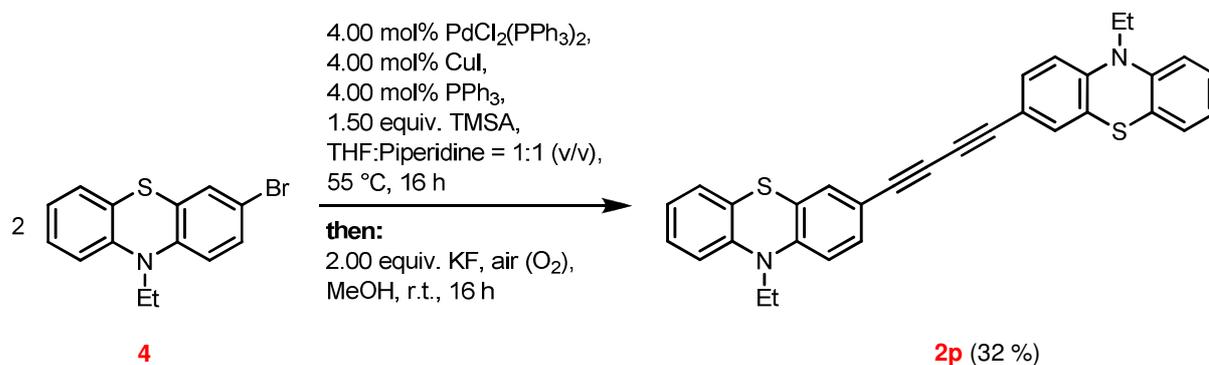
In the course of this work a novel one-pot-sequence for the synthesis of symmetrically substituted 1,4-di(hetero)aryl-1,3-butadiynes starting from easily available halogenated aromatics could be established. Based on this sequence the synthesis of 2,5-di(hetero)arylthiophenes could also be realised. Furthermore, a variety of (oligo)phenothazines with either thioacetyl or trimethylstannyl groups for adsorption on a gold surface and subsequent characterization by scanning tunneling microscopy were synthesized and characterized.

The initial idea leading to the novel reaction sequence was the combination of a *Sonogashira*-coupling of a (hetero)aryl iodide with TMSA, removal of the silyl protecting group and a *Glaser*-type, oxidative homocoupling using atmospheric oxygen in an one-pot sequence (*Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-sequence). By combining two palladium- and copper-catalyzed transformations a very efficient, consecutively bimetallic catalysed synthesis for the formation of widely used 1,4-di(hetero)aryl-1,3-butadiynes was established. The very mild reaction conditions allow the transformation of a variety of different functional groups as demonstrated by 15 examples (Scheme 1).



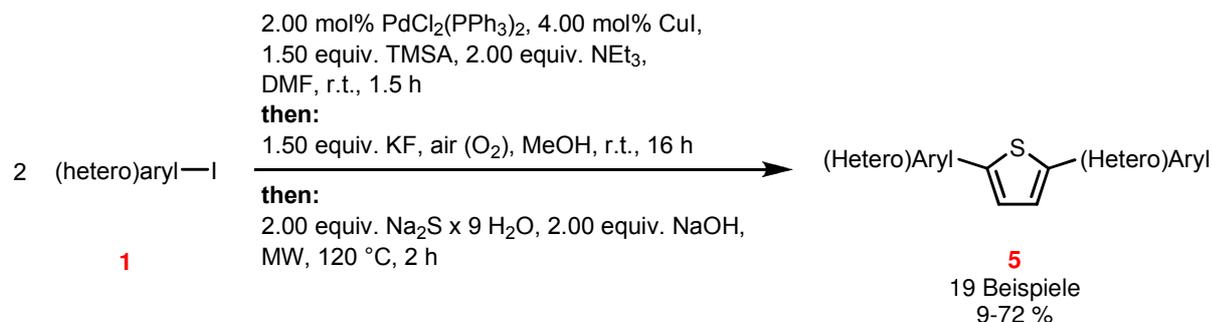
Scheme 1 General procedure for the transformation of (hetero)aryl iodides **1** into 1,4-di(hetero)aryl-1,3-butadiynes **2** using the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-sequence.

By using varied conditions during the initial coupling step also brominated and oxygen-sensitive heterocycles could be transformed, which reveals this step as the main influence on the substrate spectrum and emphasizes the robustness of the sequence (Scheme 2).



Scheme 2 *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-sequence using modified conditions for the transformation of brominated phenothiazines.

The 1,4-di(hetero)aryl-1,3-butadiynes provided by the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-sequence were successfully transformed into di(hetero)arylthiophenes in an one-pot fashion by reaction with sodium sulfide under dielectric heating. The resulting pseudo five component reaction represents a preparatively simple route leading to these compounds. The versatility of the sequence could be demonstrated by the synthesis of 19 mono- or polycyclic substituted thiophenes in average to good yields (Schema 35).



Scheme 3: Optimized conditions for the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-cyclisation-sequence.

Some selected derivatives were also subjected to photophysical and electrochemical characterisation to further elucidate their possible potential as materials for use as organic semiconductors. (Figure 1). The obtained data was compared to theoretical calculations on DFT level.

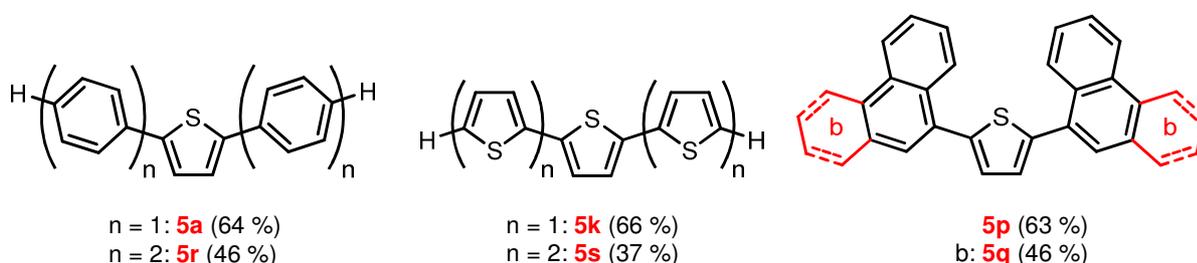
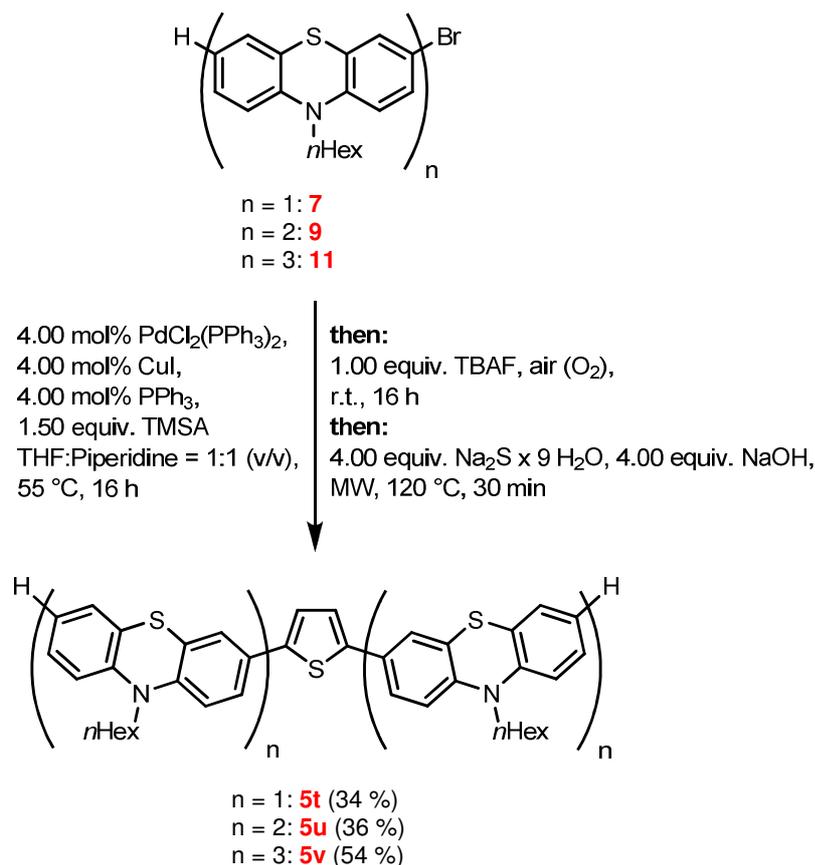


Figure 1: 2,5-di(hetero)arylthiophenes for use in organic electronics.

The thiophenes **5a** and **5p** to **5s** show energetically low HOMOs with energy levels below -5.0 eV compared to the vacuum level, which renders them interesting for possible usage in p-channel FETs with a high on/off-ratio. Additionally, their large HOMO-LUMO gap of more than 3.2 eV (experimental) or 3.8 eV (calculated) respectively favors a high oxidative stability under environmental conditions.

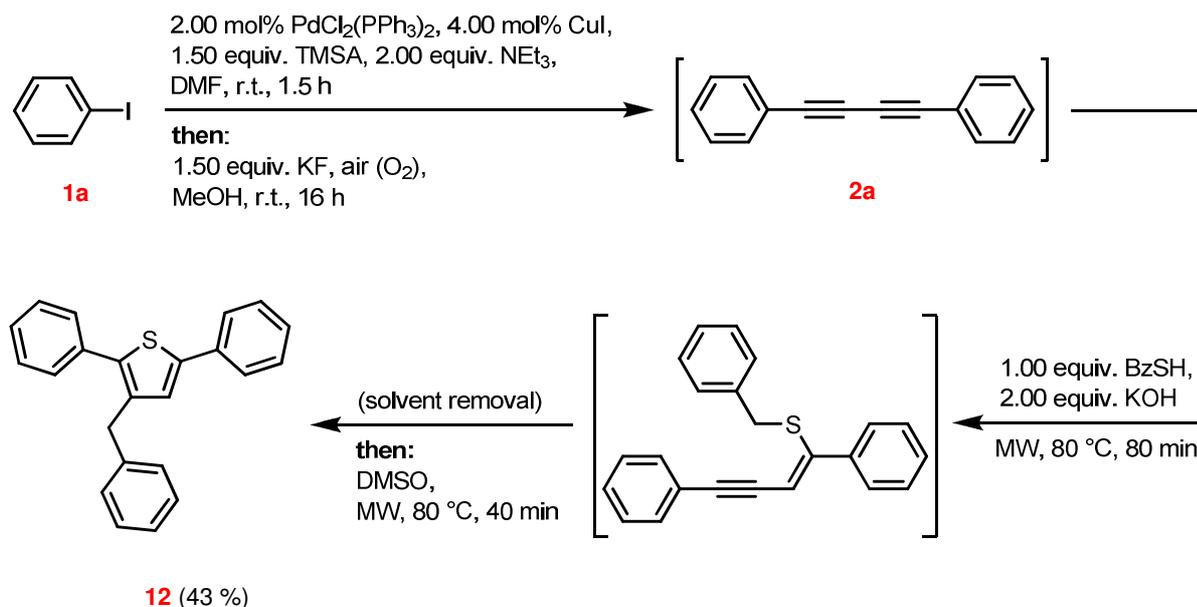
Furthermore, the modified version of the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-sequence for bromo(oligo)phenothiazines could also be followed up by a subsequent cyclisation step, leading to a series of novel, homologous 2,5-(oligo)phenothiazinyl substituted thiophenes which could successfully be isolated in moderate yields (Schema 4).



Scheme 4: One-pot synthesis of 2,5-bis((oligo)phenothiazinyl)thiophenes based on the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-cyclisation-sequence.

The resulting molecules were also subjected to photophysical and electrochemical characterisation. All molecules show a strong absorption below 400 nm with increasing intensity correlated to the number of phenothiazine units. They also show a intense blue to green emission band around 505 nm. Electrochemical measurements reveal multiple reversible oxidation processes, whose number is also dependent on the number of phenothiazine units and begins with a first redox potential between $E_{1/2} = 545$ mV and $E_{1/2} = 645$ mV. The visibility of separate oxidation processes for every single phenothiazine core verifies a good electronic interconnection through the central thiophene ring, which renders the substances **5t** to **5v** interesting as possible materials for hole conductors in organic electronics or molecular wires in unimolecular electronics.

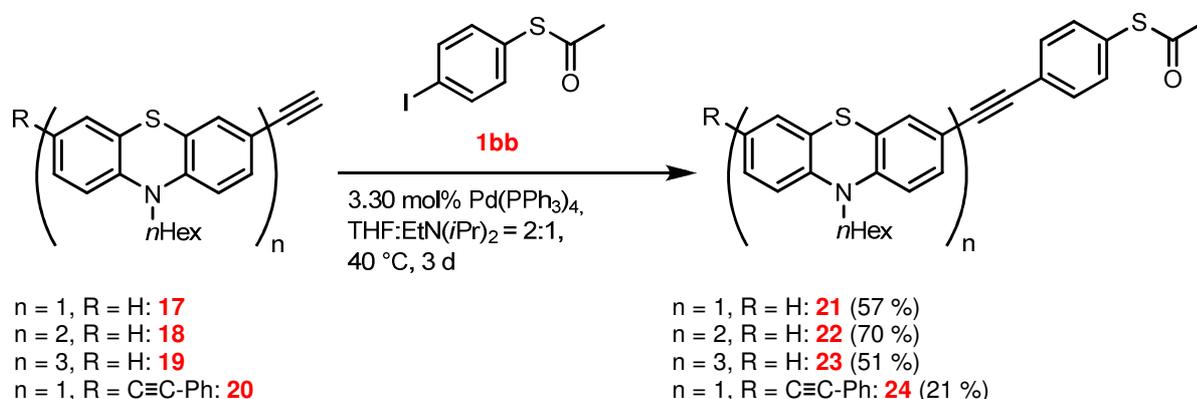
Apart from these syntheses of 2,5-substituted thiophene derivatives it was also possible to access 2,3,5-triaryllic thiophenes based on the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-cyclisation sequence by using phenylmethanethiol as alternative sulfur source (Scheme 5).



Scheme 5: Synthesis of 3-benzyl-2,5-diphenylthiophene **12** using the *Sonogashira*-deprotection-*Glaser*-cyclisation sequence.

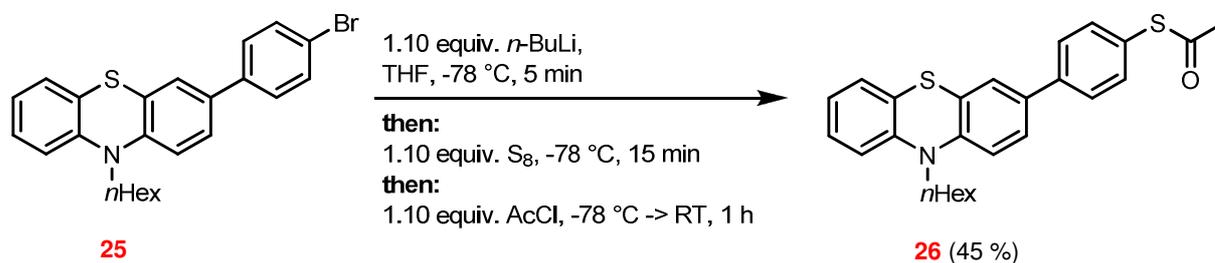
The obtained photophysical and electrochemical data of compound **12** are in good accordance to those obtained in the case of comparable 2,5-di(hetero)arylthiophenes. Still, due to the additional benzyl group in 3-position of the thiophene compounds of this type may show enhanced solubility in organic solvents and a tendency to form amorphous film in the solid state, which may constitute valuable features for materials in organic electronics.

Another main focus of this work was the synthesis of different materials based on (oligo)phenothiazines with thioacetyl- or trimethylstannyl-groups for chemisorption on gold surfaces. The synthesis of the thioacetylated derivatives **21** to **23** and **24** was realised by a *Sonogashira* coupling of the corresponding, previously prepared phenothiazinyl alkynes with the accordingly functionalized iodoarene **1bb** under modified conditions. The coupling products could be obtained in fair to good yields (Scheme 6).



Scheme 6: Synthesis of the phenothiazine derivatives **21** to **23** and **24**.

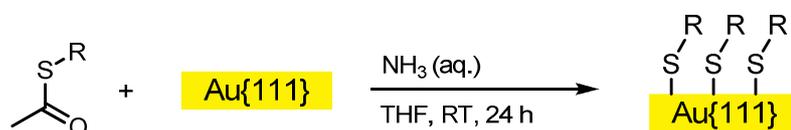
Another phenothiazine derivative equipped with a thioacetyl group was synthesized from the bromophenothiazine **25** by bromine-lithium exchange and subsequent trapping of the lithiated species with sulfur and acetyl chloride (Scheme 7).



Scheme 7: Thioacetylation of compound **25** in the synthesis of **26**.

The obtained derivatives **21** to **24** and **26** were routinely characterized using photophysical and electrochemical methods and show a strong blue to green fluorescence in solution as well as the expected electrochemical communication between the phenothiazine cores in case of oligophenothiazines.

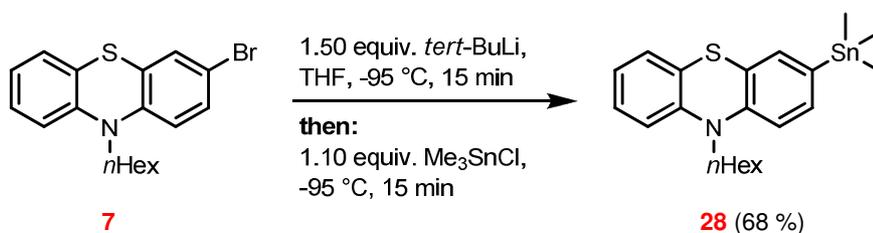
In the context of a collaboration with the Institut für elektronische Materialien at the Peter Grünberg Institut of the Forschungszentrums Jülich a series of STM measurements of the molecules **21** and **22** adsorbed on a Au{111} surface were performed by *M. Paßens* in the work group of Prof. Waser. (Scheme 8).



Scheme 8: Adsorption der Phenothiazine an einer Goldoberfläche.

Both molecules formed ordered patterns on the gold surface and could be characterized further by recording current-voltage diagrams and experimental determination of the bordering orbitals. In case of both substances the obtained values were in good accordance to the ones obtained by cyclic voltammetry and DFT calculations.

In addition to the thioacetylated phenothiazines some analogous derivatives with a trimethylstannyl group were synthesized. In contrast to thiolated derivatives these compounds are capable of direct transmetalation of the organic substituent from the tin atom to the Au{111} surface. The stannylated compounds were obtained by lithiation of a brominated phenothiazine precursor with *tert*-butyllithium and subsequent trapping with trimethyltin chloride at temperatures below -90 °C (Scheme 9 and Figure 2).



Scheme 9: Synthesis of compound **28** using *tert*-butyllithium at low temperatures.

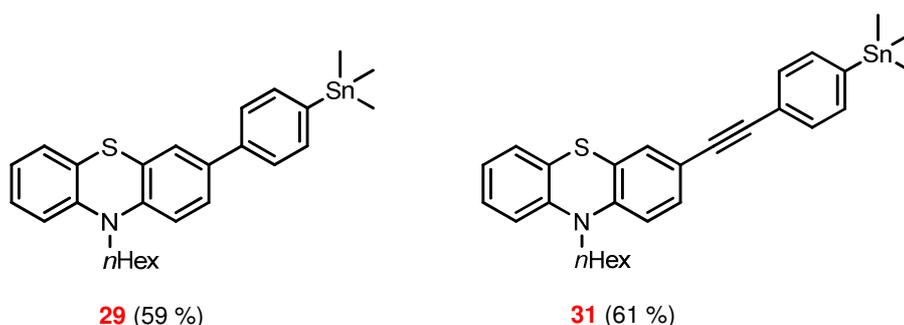
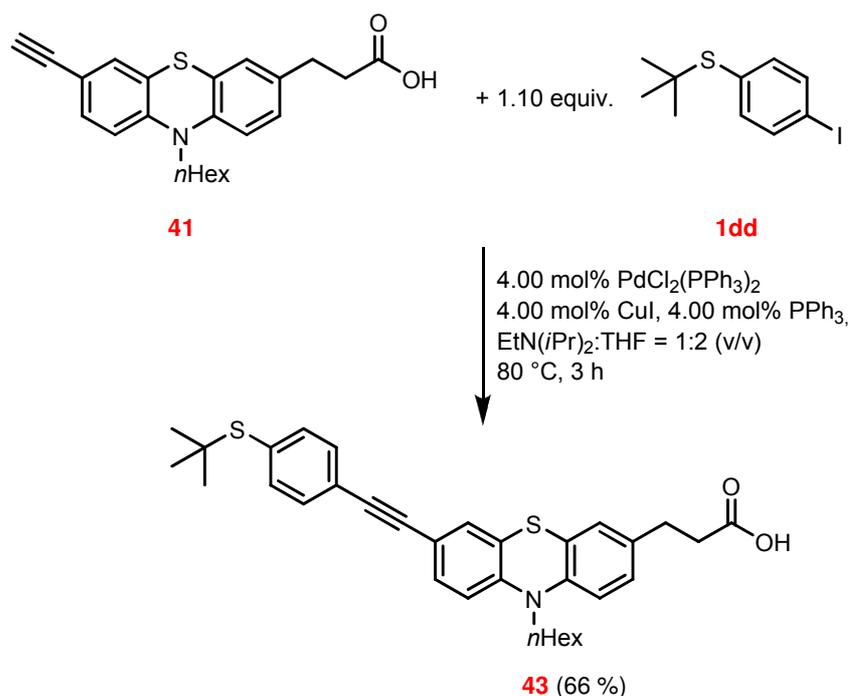


Figure 2: Additional phenothiazine derivatives with a trimethylstannyl group.

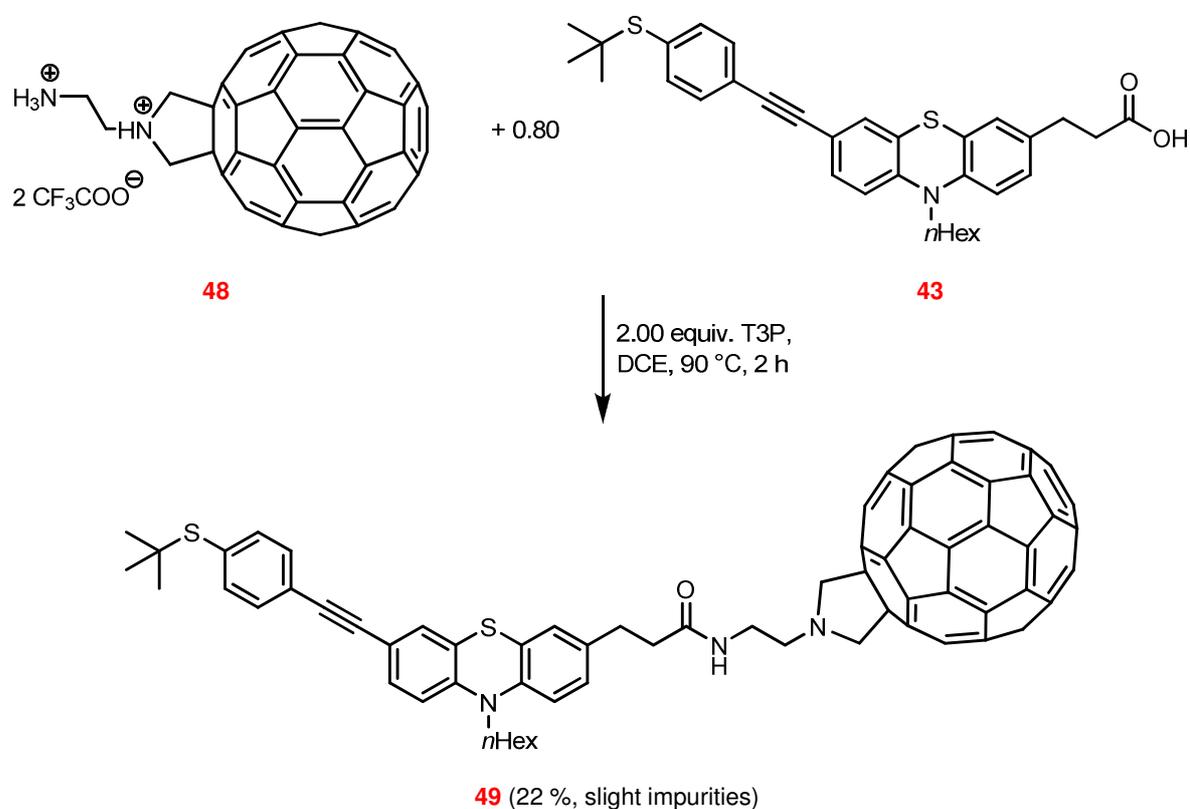
The desired stannylated phenothiazines could be isolated in fair to good yields. The performed photophysical and electrochemical measurements revealed a good conformity of the obtained data with those of the analogous thioacetyl terminated phenothiazine derivatives.

Finally, a donor-acceptor diad with phenothiazine as electron donor and [C₆₀]fullerene as electron acceptor was synthesized and characterized. The phenothiazine unit was equipped with a thiol anchoring group for absorption on a gold surface and connected to the fullerene by a nonconjugated amide spacer group. The required phenothiazine carboxylic acid was synthesized in a manner comparable to the thioacetylated derivatives by *Sonogashira* coupling of the alkyne precursor **41** with a accordingly functionalized iodoarene **1dd** in good yield (Scheme 10).



Scheme 10: Synthesis of the phenothiazine carboxylic acid **43** bearing a protected thiol anchoring group.

The subsequent amide coupling with a [C₆₀]fullerene was achieved by reacting the carboxylic acid **43** with the pyrrolidino-[C₆₀]fullereneamine **48** using the amide coupling agent T3P (Scheme 11)



Scheme 11: Synthesis of the phenothiazine-[C₆₀]fullerene diad **49**.

The desired diad could be obtained in a yield of 22 % with slight impurities. After tedious purification a pure fraction suitable for photophysical measurements could be obtained and showed the expected electronic decoupling of the donor- and acceptor component in the electronic ground state while the intense fluorescence of the carboxylic acid **43** was almost completely quenched in the resulting diad. Cyclovoltammetric measurements also were in good accordance with the expectations and showed the reversible oxidation of the phenothiazine core as well as the three reduction waves of the [C₆₀]fullerene.

After consideration of the obtained data regarding the phenothiazin-[C₆₀]fullerene diad a depopulation of the excited S¹ state by photoelectron transfer can be regarded as a reasonable assumption.

2 Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Einleitung

Die moderne Mikroelektronik und die darauf basierenden Technologien stellen in der heutigen Zeit ein wesentliches Element in nahezu allen Bereichen des beruflichen und privaten Lebens einer modernen Gesellschaft dar. Als Basistechnologie und grundlegende Triebkraft dieser Entwicklung kann die Erfindung des Mikroprozessors im Jahr 1958 und dessen stete Leistungssteigerung gemäß der Vorhersagen des so genannten *Moore'schen Gesetzes* betrachtet werden,^{1, 2} wobei erst eine leistungsfähige Speichertechnologie und die erste Anwendungen in der Automatisierung von industriellen Prozessen eine breite Verwendung der Mikroelektronik außerhalb von Expertenkreisen ermöglichten.³ Der endgültige Durchbruch und Übergang in das private Alltagsleben in Form der „digitalen Revolution“ begann schließlich Ausgang des 20. Jahrhunderts durch die günstige Massenproduktion von Heimcomputern und deren Vernetzung durch Telekommunikationsnetze wie dem Internet und gipfelt heute in internetfähigen Mobiltelefonen,⁴ die eine ständige Verbindung des Einzelnen mit der digitalen Welt ermöglichen.

Diese herkömmliche Mikroelektronik basiert nahezu ausschließlich auf kristallinen, anorganischen Halbleitern wie vor allem Silizium, deren wesentliche Vorteile, wie eine hohe Ladungsträgermobilität und Beständigkeit, besonders bei der Konstruktion von hochintegrierten Schaltungen zur Geltung kommen.⁵ Im Falle vieler anderer Anwendungen, in denen über die reine Funktion als Halbleiter hinaus spezielle optische oder physikalische Eigenschaften gefordert sind, werden die Merkmale dieser herkömmlichen Materialien wie ihre energieaufwändige und teure Gewinnung, Kristallinität, Intransparenz, Unlöslichkeit, aufwändige Verarbeitung und teilweise ihre Seltenheit jedoch häufig zu einem deutlichen Nachteil, was einen wesentlichen Antrieb bei der Suche nach alternativen Halbleitermaterialien darstellt.

Einen Lösungsansatz für dieses Problem bietet die molekülbasierte Elektronik, die sich mit der Verwendung von organischen Molekülen als Halbleiter oder Leiter in einer Vielzahl unterschiedlicher elektronischer Bauelemente beschäftigt. Die Eigenschaften von organischen Molekülen eröffnen hierbei die Möglichkeit zur Herstellung transparenter, flexibler und großflächiger Elektronik bei gleichzeitig sehr geringen Produktions- und Materialkosten, da die oft vorhandene Löslichkeit der Substanzen eine Verarbeitung durch Verfahren wie den Tintenstrahldruck oder das spin-coating ermöglicht. Auch können die elektronischen Eigenschaften der Moleküle durch gezielte Planung und Synthese in einem weiten Bereich moduliert und so der jeweiligen Anwendung sehr präzise angepasst werden,

was vor allem bei der Konstruktion von optoelektronischen Bauteilen wie Leuchtdioden, Solarzellen oder Photodioden Verwendung findet. Die molekülbasierte Elektronik steht somit zum heutigen Zeitpunkt nicht in direkter Konkurrenz zu den hochintegrierten, schnellen Mikroprozessoren der anorganischen Elektronik, sondern stellt vorwiegend eine Erweiterung für spezielle Anwendungen und den Einsatz in großer Menge oder auf großen Flächen dar.⁶

Bei den in der molekülbasierten Elektronik verwendeten Materialien handelt es sich um organische Halbleiter, die jedoch im Vergleich zu den anorganischen Halbleitern der klassischen Mikroelektronik einige wesentliche Unterschiede im Mechanismus des Ladungstransports aufweisen. Nach dem klassischen Bändermodell liegen in einem Material Bänder aus eng beieinander liegenden Energieniveaus vor, welche sich aus der Linearkombination der elektronischen Energieniveaus der einzelnen Atome oder Moleküle ergeben. Der energetische Abstand (Bandlücke, ΔE) des vollständig mit Elektronen besetzten Bandes (Valenzband) und des unbesetzten Bandes (Leitungsband) entscheidet über die Einteilung in Leiter ($\Delta E = 0$ eV, Abbildung 3a), Isolatoren ($\Delta E > 4$ eV, Abbildung 3b) und Halbleiter ($\Delta E = 0-1$ eV, Abbildung 3c).

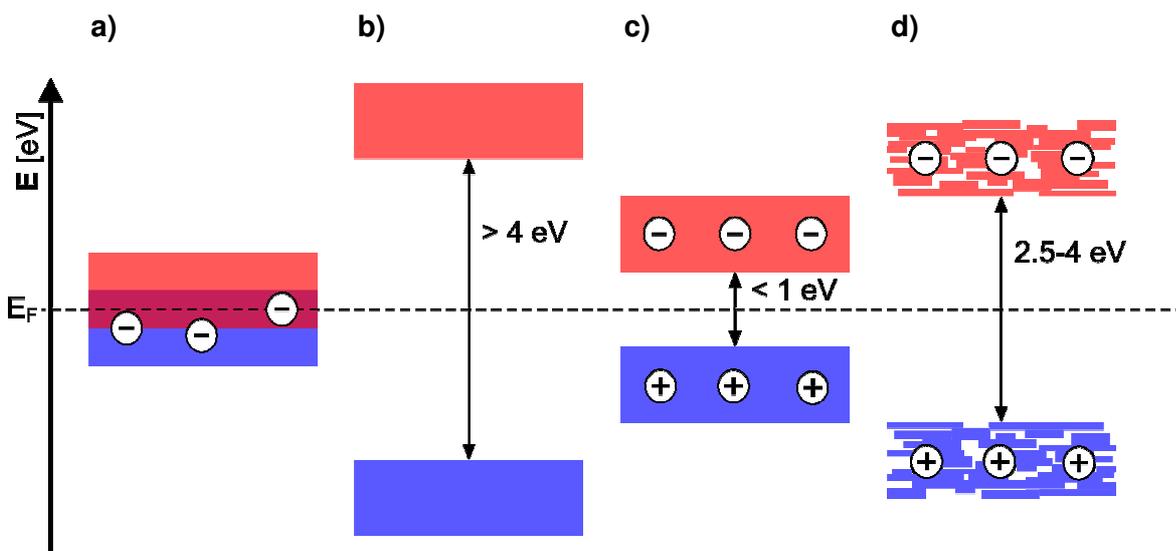


Abbildung 3: Bändermodelle von a) Leitern b) Nichtleitern bzw. Isolatoren c) anorganischen Halbleitern d) organischen Halbleitern. (blau = Valenzband; rot = Leitungsband).

Ein solches Bändermodell lässt sich auch für konjugierte π -Systeme formulieren, da die in kleinen Molekülen energetisch deutlich unterschiedlichen Molekülorbitale mit wachsender Ausdehnung des konjugierten Systems immer geringere Abstände einnehmen und damit zu Orbitalbändern verschmelzen, die den Valenz- und Leitungsbandern anorganischer Halbleiter entsprechen (Abbildung 3d).

Da dieses Modell von einem einzigen, vollständig konjugierten Material ausgeht, in der Praxis jedoch selbst in Polymeren eine sehr große Anzahl einzelner Moleküle vorliegen beschreibt es die tatsächliche Situation nur eingeschränkt. Die Moleküle nehmen im Fall kristalliner Materialien nur in jeweils kleinen Abschnitten geordnete Strukturen ein, die von größeren Gitterabständen unterbrochen werden. Dadurch ergibt sich eine Struktur aus vielen lokalen Bändern geringer Breite die von Bandlücken getrennt werden (vgl. Abbildung 3d).⁷

In amorphen, organischen Halbleitern liegen die einzelnen Moleküle völlig ungeordnet vor, sodass keine lokalen Bänder ausgebildet werden. Stattdessen weist jedes Molekül separate Grenzorbitale auf, deren energetische Lage nahezu einheitlich ist und nur durch Wechselwirkungen der Moleküle untereinander lokal leicht variiert. Die Bewegung von Ladungsträgern erfolgt somit nur noch intramolekular entlang eines evtl. vorhandenen konjugierten π -Systems in einer Art Band, intermolekular findet die Weitergabe von Ladungen durch so genanntes Hüpfen (engl.: „hopping“) statt. Bei der Elektronenleitung wird dabei zuerst ein Elektron aus einer externen Quelle in das LUMO eines Moleküls des organischen Halbleiters injiziert (Abbildung 4a, schwarzer Pfeil) und kann im Anschluss in ein geringfügig energiegünstigeres LUMO der umgebenden Moleküle hüpfen (Abbildung 4a, graue Pfeile). Ein entsprechender Prozess, beginnend mit dem Entfernen eines Elektrons aus dem HOMO eines Moleküls, sorgt für den Ladungstransport mittels Lochleitung (Abbildung 4b).

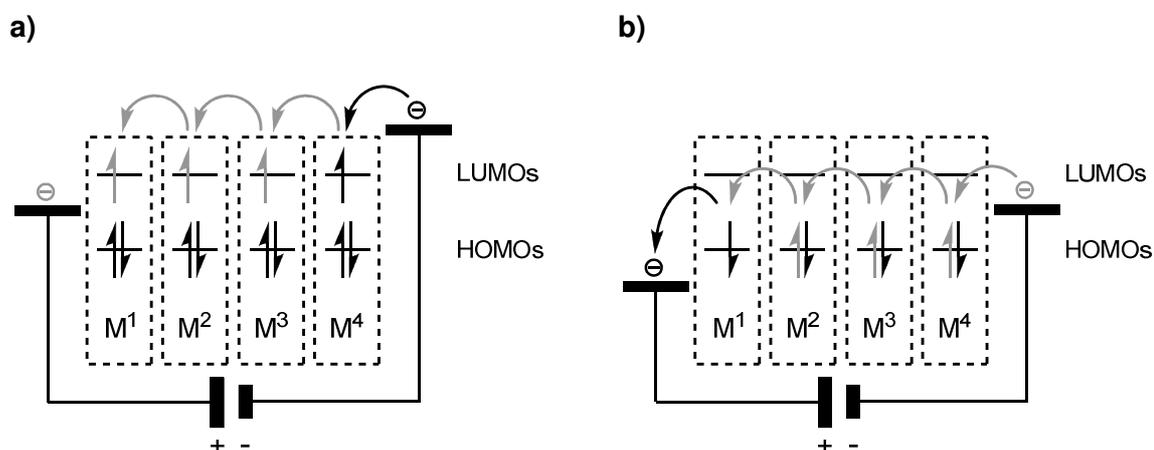


Abbildung 4: Vergleich des Ladungstransports in organischen Halbleitern durch a) Elektronenleitung und b) Lochleitung.

Aus der theoretischen Betrachtung ergibt sich im Vergleich zu klassischen Materialien ein wesentliches Hindernis für den Ladungstransport in organischen Halbleitern. Durch die in der Regel wesentlich größere Bandlücke von 2.5 bis zu 4.0 eV (vgl. Abbildung 3) entsprechen organische Halbleiter nahezu Isolatoren. Durch die damit ebenfalls deutlich größere zur Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO benötigten Energie kann dieser

Übergang nicht wie bei anorganischen Halbleitern thermisch oder photonisch geschehen, sondern muss durch Anlegen eines Potentials erreicht werden. Weiterhin ist die Beweglichkeit der Ladungsträger in amorphen organischen Stoffen wesentlich geringer, da durch die fehlende Bandstruktur der Übergang von einem Molekül zum Nächsten mit einer energetischen Barriere versehen ist die den Prozess verlangsamt. Hieraus ergibt sich eine deutlich geringere Beweglichkeit von Ladungsträgern wie der Tabelle 1 für einige ausgewählte organische (Eintrag 1 bis 4) und anorganische (Eintrag 5 und 6) Halbleiter zu entnehmen ist.

Tabelle 1: Ladungsträgerbeweglichkeit einiger ausgewählter Halbleiter.^{7, 28}

Eintrag	Verbindung	Beweglichkeit Elektronen [cm ² / v · s]	Beweglichkeit Löcher [cm ² / v · s]
1	Alq ₃	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
2	P3HT	$\ll 1.0 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3} - 0.04$
3	Pentacen		1.5
4	Rubren		8.0
5	Silizium (Si)	1350	480
6	Galliumarsenid (GaAs)	8500	400

Aus der geringen Beweglichkeit der Ladungsträger ergibt sich die Notwendigkeit, organische Halbleiterbauelemente wesentlich dünner zu gestalten damit auch bei moderaten Potentialdifferenzen eine Funktion möglich ist. Die resultierende Dicke eines Bauelementes liegt typischerweise im Bereich von maximal einigen hundert Nanometern, was der Flexibilität und einem geringen Gewicht zu Gute kommt.²⁸

Die beschriebenen Prozesse innerhalb eines organischen Halbleiters führen zu verschiedenen Anforderungen an geeignete Moleküle. Grundsätzlich sollten gute Elektronenleiter leicht und reversibel reduzierbar und gute Lochleiter leicht und reversibel oxidierbar sein, da so nur verhältnismäßig geringe Potentiale zur Erzeugung der Ladungsträger benötigt werden und die Materialien durch die Umkehrbarkeit des Prozesses dabei nicht zerstört werden.

Eine weitere günstige Eigenschaft stellt das Vorhandensein eines möglichst ausgedehnten, konjugierten π -Systems dar, da durch die Delokalisierung der Elektronen oder Löcher innerhalb des Moleküls eine nahezu barrierefreie Bewegung möglich ist und die Anzahl der ungünstigen hopping-Vorgänge zwischen den einzelnen Molekülen reduziert wird.

Nicht zuletzt spielt auch die Orientierung der Moleküle untereinander eine entscheidende Rolle beim Erreichen hoher Ladungsträgermobilitäten. Eine möglichst parallele Ausrichtung entlang der Bewegungsrichtung der Ladungsträger reduziert wiederum die Häufigkeit der hopping-Vorgänge und erhöht die Beweglichkeit der Ladungsträger entlang dieser Raumachse. In der Konsequenz ist der Ladungstransport senkrecht zur Vorzugsrichtung der Moleküle somit verringert und es ergibt sich eine Anisotropie der Ladungsträgermobilität.^{6b, c} Die parallele Ausrichtung von Molekülen wird dabei durch verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen begünstigt, wobei die Stapelung von π -Systemen (engl.: „ π -Stacking“) und eine möglichst lineare oder planare Geometrie des Moleküls die am häufigsten auftretenden Faktoren darstellen.

Auch bei sorgfältiger Wahl eines organischen Halbleitermaterials weist dieses in aller Regel eine wesentlich größere Bandlücke als entsprechende anorganische Vertreter auf, weshalb oftmals zusätzlich stationäre positive oder negative Ladungsträger in dem Material erzeugt werden um die Bandlücke zu verkleinern. Analog zur anorganischen Halbleitertechnologie wird dieser Vorgang als Dotieren (engl.: „doping“) bezeichnet. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 5 gegeben.

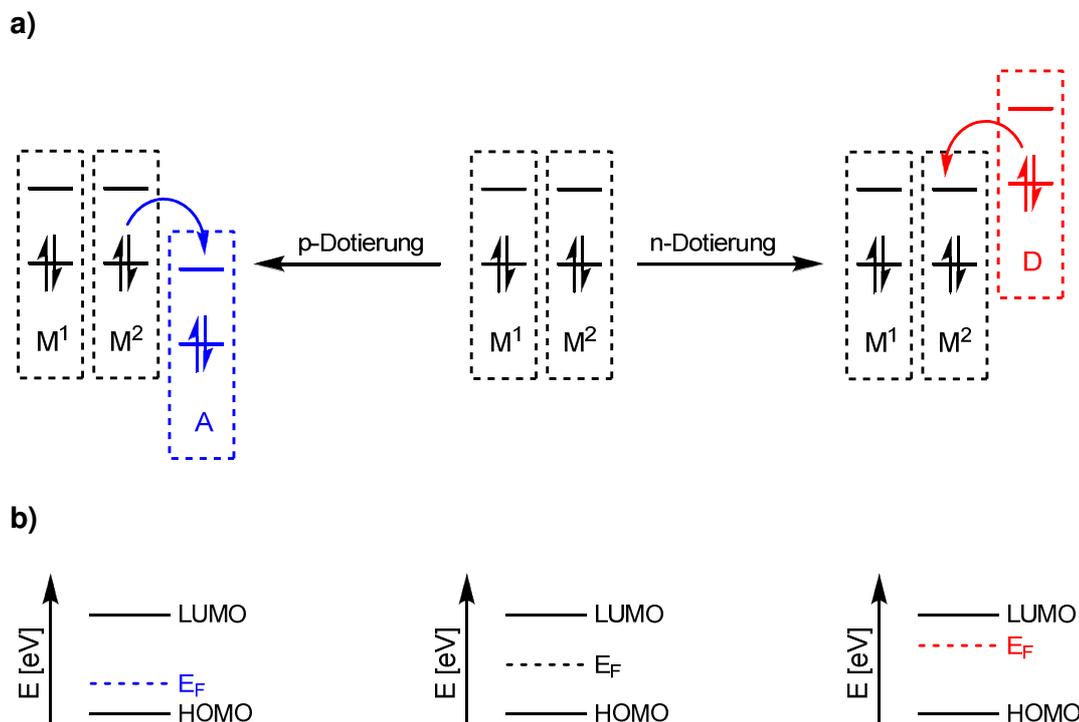


Abbildung 5: a) p- und n-Dotierung eines organischen Halbleiters. b) Auswirkung der Dotierung auf das *Fermi*-Niveau des Halbleiters. M = Molekül, A = Akzeptor, D = Donor.

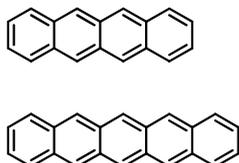
In einem undotierten organischen Halbleiter (Abbildung 5a, Mitte) liegt das *Fermi*-Niveau, also die Energie mit der Elektronen-Besetzungswahrscheinlichkeit 0.5, etwa in der Mitte der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO (Abbildung 5b, Mitte). Durch das Einbringen kleiner

Mengen eines starken Elektronenakzeptors A (p-Dotierung) mit einem LUMO nahe des HOMO des zu dotierenden Moleküls M werden Elektronen aus M entfernt und das *Fermi*-Niveau dem HOMO angenähert (Abbildung 5a und b, links).⁵ Durch die Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO und E_F wird die Anzahl der positiven Ladungsträger erhöht und so die Lochleitung verbessert.

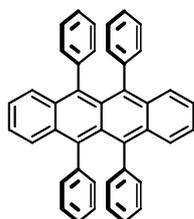
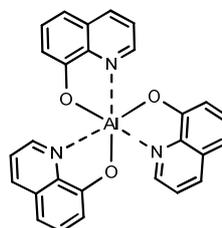
Der entgegengesetzte Fall ergibt sich bei der Dotierung mit einem starken Elektronendonator D (n-Dotierung), der durch sein energetisch hoch liegendes HOMO Elektronen an das LUMO des Moleküls M abgeben kann und so die Anzahl beweglicher Elektronen im Material erhöht (Abbildung 5a und b, rechts).⁵ Das Ergebnis ist eine Annäherung des *Fermi*-Niveaus an das LUMO des Basismoleküls und damit eine Verbesserung der Eigenschaften als Elektronenleiter.

Es ergibt sich somit eine Vielzahl geforderter Eigenschaften bezüglich der intramolekularen und auch intermolekularen Struktur von organischen Halbleitermaterialien, die sich je nach genauem Anwendungsbereich innerhalb der molekülbasierten Elektronik noch weiter differenzieren. Dennoch sind einige Leitstrukturen über die Grenzen spezieller Anwendungen hinweg verbreitet. Einige wichtige Beispiele sind in Abbildung 6 dargestellt.

a) Tetracen und Pentacen



b) Rubren

c) Alq₃

d) P3HT

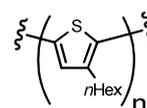


Abbildung 6: Beispiele für organische Halbleiter-Moleküle.

Je nach Anwendungsbereich können sowohl amorphe (Tetracen und Pentacen) als auch kristalline Materialien (Rubren) zum Einsatz kommen, wobei Letztere oft zwar bessere Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen, dafür jedoch Anisotropie und eine geringere Flexibilität aufweisen. Auch Metallkomplexe wie Alq₃ und eine Vielzahl konjugierter Polymere wie z.B. Poly-3-*n*-Hexylthiophen (P3HT) werden häufig eingesetzt, wobei Materialien auf Basis von Oligo- und Polythiophenen eine besonders große Verbreitung gefunden haben.

Ein in organischen Halbleitern besonders vielfältig verwendbares Molekül stellt das Phenothiazin dar (vgl. Abschnitt 3.1.1), das aufgrund seiner hohen Elektronendichte, seiner leichten, reversiblen Oxidierbarkeit zu einem stabilen Kation und seiner Strukturänderung während dieser Oxidation besonders in der Arbeitsgruppe Müller vielfach als redoxaktives,

leitfähiges Material Verwendung gefunden hat.⁸ Zahlreiche Beispiele für verbrückte^{8a, b, d} und direkt verknüpfte^{8e, f} Oligomere sowie cyclische,^{8g} hantelförmige^{8h} oder dendrimerartige^{8c} Derivate wurden dargestellt und auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 7a und b).

Im Rahmen der Arbeiten von *Kong et al.* konnten Copolymere aus Phenothiazin- und Fluoren-Einheiten auch bereits erfolgreich als Material in der molekülbasierten Elektronik eingesetzt werden und zeigten dort sowohl gute Lochtransporteigenschaften sowie eine deutliche Steigerung der Effizienz der Fluoreszenz (Abbildung 7c).⁸ⁱ

a) π -verbrückte Phenothiazine b) Phenothiazin-Oligomere c) Phenothiazin-Copolymer

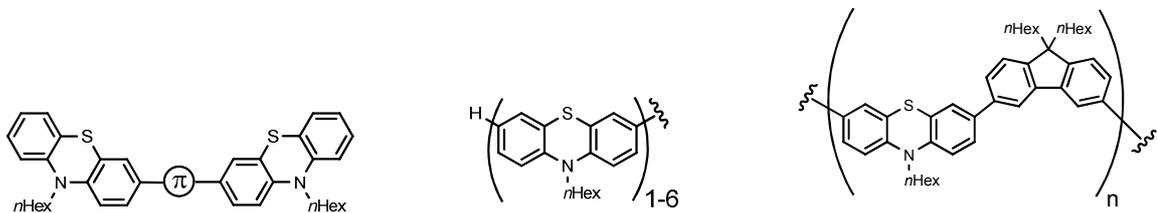


Abbildung 7: a) Phenothiazin-Dimere nach *Müller et al.*^{8a, b} b) Phenothiazin-Oligomere nach *Sailer et al.*^{8f} c) Phenothiazin-Fluoren-Copolymer nach *Kong et al.* als Lochtransportmaterial in OLEDs.⁸ⁱ

2.2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine neuartige, konsekutiv katalysierte Ein-Topf-Sequenz zur Synthese von 1,4-diarylsubstituierten 1,3-Butadiinen aus Iodarylen zu entwickeln und zu optimieren und diese auf ihr Substratspektrum zu untersuchen. Darüber hinaus sollte die Möglichkeit von Anschlussreaktionen an diese Sequenz zur Erzeugung funktioneller, thiophenhaltiger Materialien und die Möglichkeit zur Integration dieser Reaktion im Sinne einer Ein-Topf-Reaktion beleuchtet werden. Auch sollten die elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften dieser Materialien im Hinblick auf eine mögliche Verwendung untersucht werden.

Weiterhin sollten verschiedene (oligo)phenothiazinhaltige Materialien mit Thiol- und Trimethylstannyl-Terminus zur Chemisorption an Goldoberflächen synthetisiert und ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften ermittelt sowie miteinander verglichen werden. Hierbei sollte insbesondere auch der oberflächennahe Linker-Bereich des Moleküls variiert werden um so dessen Einfluss auf die Schichtbildungseigenschaften und die elektronischen Eigenschaften untersuchen zu können.

Im Rahmen der Synthese von Thiol-terminierten Phenothiazin-Derivaten sollte auch eine Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade als Beispiel eines Donor-Akzeptor-Systems zur Adsorption an Goldoberflächen dargestellt und in Hinblick auf einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) auf ihre photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Kenntnisstand und Literaturübersicht

3.1.1 Eigenschaften des Phenothiazins

Phenothiazin (Abbildung 8a) ist der anerkannte Trivialname des schwefel- und stickstoffhaltigen Dreiring-Heterocyclus der das dibenzoannelierte Analogon des 4*H*-1,4-Thiazins (Abbildung 8b) darstellt. Unsubstituiertes Phenothiazin ist ein hellgelber, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 185 °C und ist rein synthetischen Ursprungs.

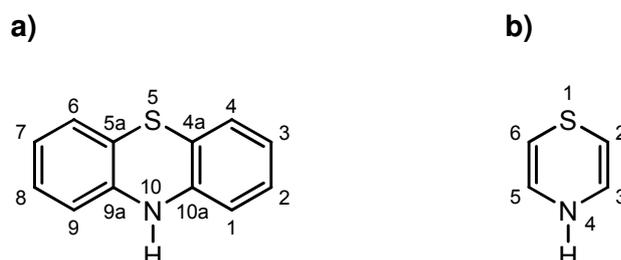


Abbildung 8: a) Lokantensatz des 10*H*-Phenothiazins. b) Lokantensatz des 4*H*-1,4-Thiazins.

In seiner elektronisch neutralen Form ist das 10*H*-Phenothiazin bedingt durch die sp^3 -Hybridisierung des Stickstoffatoms entlang der N-S-Achse gewinkelt, sodass die beiden aromatischen Einheiten einen Winkel von $\theta = 153.3^\circ$ einschließen (Abbildung 9a). Dieser Winkel wird durch das Einführen von Substituenten in einem weiten Bereich verändert. Es sind mit $\theta = 135.0^\circ$ (Abbildung 9b) sowohl stark gewinkelte als auch mit $\theta = 177.6^\circ$ (Abbildung 9c) nahezu planare Phenothiazin-Derivate bekannt.

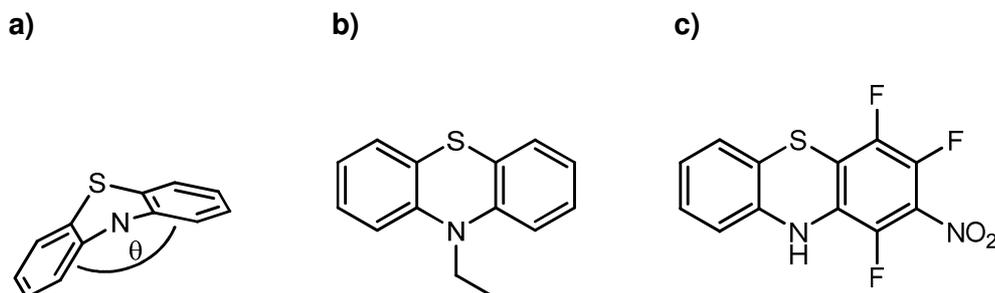


Abbildung 9: a) 10*H*-Phenothiazin besitzt einen Falzwinkel von $\theta = 153.3^\circ$.⁹ b) 10-Ethyl-10*H*-Phenothiazin besitzt einen Falzwinkel von $\theta = 135.0^\circ$.¹⁰ c) 1,3,4-Trifluoro-2-nitro-10*H*-phenothiazin besitzt einen Falzwinkel von $\theta = 177.6^\circ$.¹¹

Durch die gewinkelte Form lassen sich zwei mögliche Konfigurationen eines Substituenten am Stickstoffatom unterscheiden. Während unsubstituierte 10*H*-Phenothiazin-Derivate in der elektronisch günstigen *H*-intra Form vorliegen (Abbildung 10a) weichen 10-substituierte

Phenothiazin-Derivate aus sterischen Gründen in die *H-extra* Form aus (Abbildung 10b). Hierdurch wird die energetische Absenkung, die durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit den beiden π -Systemen in der *H-intra* Form entsteht, aufgehoben. In Folge dessen liegt das HOMO energetisch niedriger, was wiederum tendenziell höhere Oxidationspotentiale bei *H-extra* konfigurierten Phenothiazin-Derivaten zur Folge hat.



Abbildung 10: Mögliche Konfigurationen des Substituenten am Stickstoffatom.¹²

10*H*-Phenothiazin (Abbildung 11a) lässt sich leicht und reversibel zum stabilen Radikalkation (Abbildung 11b) oxidieren, welches im Gegensatz zum neutralen Molekül nahezu planar ist.¹³ Hierdurch wird, wie auch im Falle eines *H-extra* konfigurierten Derivates, eine Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den beiden π -Systemen möglich. Während im neutralen Molekül also zwei getrennte aromatische Systeme vorliegen sind die Elektronen im Radikalkation praktisch vollständig delokalisiert. Bereits vor einigen Jahren konnten sogar stabile Salze des Kations gewonnen werden.¹⁴ Durch weitere Oxidation des Radikalkations lässt sich ebenfalls reversibel das Dikation (Abbildung 11c) erzeugen, welches jedoch leicht mit dem meist ebenfalls anwesenden, nicht oxidierten 10*H*-Phenothiazin zum Monokation komproportioniert.

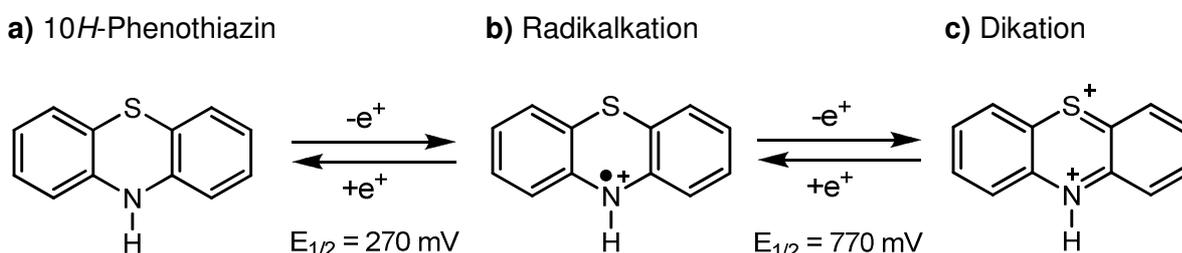


Abbildung 11: Mögliche Konfigurationen des Substituenten am Stickstoffatom.

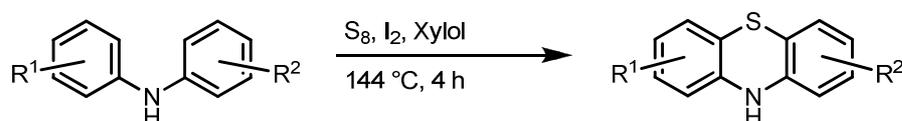
Die leichte Oxidierbarkeit, insbesondere unter Einfluss von Licht und Spuren von Feuchtigkeit,¹⁵ führt in der Praxis zum Teil zu erheblichen Problemen bei der Handhabung und Lagerung der Substanzen. Zwar sind Phenothiazin-Derivate grundsätzlich unter Ausschluss von Sauerstoff und Licht über Jahrzehnte stabil, neigen aber bei

Sauerstoffkontakt je nach Elektronendichte zu einer mehr oder weniger schnellen Oxidation zum entsprechenden Sulfin oder Sulfon. Weiterhin können vor allem bei 10*H*-Phenothiazin-Derivaten Nebenreaktionen des Monokations am Stickstoffzentrum auftreten.

Durch das Einführen von Substituenten können die Eigenschaften des Phenothiazins modelliert werden. Besonders häufige Positionen für die nachträgliche Modifikation des bestehenden Phenothiazingerüsts sind die elektronenreichen Positionen 3 und 7 (vgl. Abbildung 8a) sowie das Stickstoffatom in Position 10. Häufig ist eine Mono- oder Dibromierung in den Positionen 3 und/oder 7 Ausgangspunkt für weitere Synthesen, wobei im Falle des monobromierten Phenothiazins bei größeren Substanzmengen eine *de novo* Synthese des Phenothiazingerüsts nach *Smiles* und *Evans* der nachträglichen Funktionalisierung vorzuziehen ist. Ausgehend von den bromierten Derivaten lassen sich nach einem Halogen-Metall-Austausch verschiedene Elektrophile einführen oder auch direkt metallkatalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen anschließen. Das Stickstoffatom kann leicht durch nucleophile Substitution funktionalisiert werden. Häufig werden in dieser Position Alkyl- oder einfache Arylsubstituenten eingeführt, welche die elektronischen Eigenschaften und die Löslichkeit des Phenothiazin-Derivates maßgeblich beeinflussen.

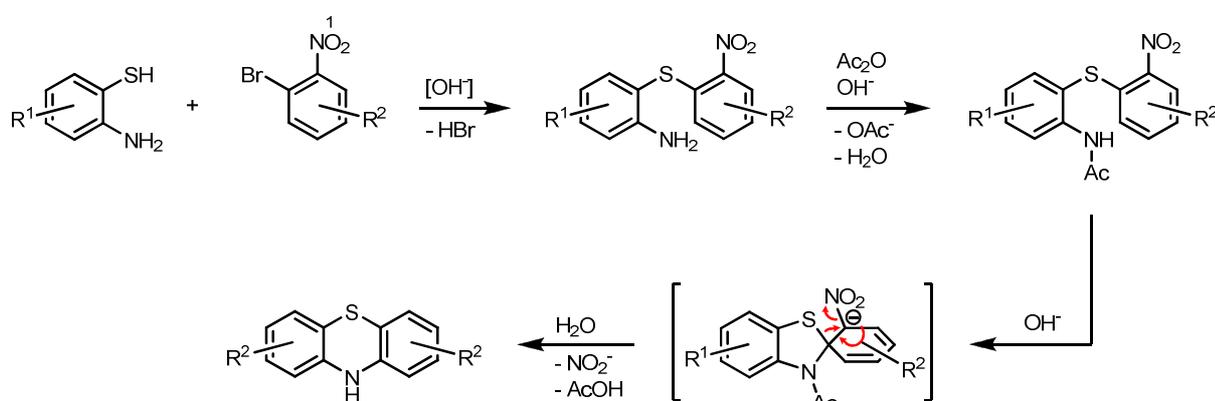
3.1.2 Synthese des Phenothiazingerüsts

Phenothiazin und seine Derivate sind rein synthetischen Ursprungs. Die erste gezielte Synthese des Phenothiazingerüsts war die im Jahre 1883 entwickelte Methode nach *Berthsen*, bei der verschieden substituierte Diarylamine bei 250-300 °C mit elementarem Schwefel umgesetzt werden.¹⁶ Die Synthese eröffnet einen sehr kostengünstigen Zugang zu verschiedenen symmetrisch und asymmetrisch substituierten Phenothiazin-Derivaten, ist jedoch in dieser Form wegen der drastischen Reaktionsbedingungen vor allem für den industriellen Bereich interessant. Durch den Einsatz von Iod als Katalysator und die Wahl besser geeigneter Lösungsmittel können die Reaktionsbedingungen bei nahezu quantitativer Ausbeute deutlich milder gewählt werden (Schema 12).¹⁷ Toleriert werden Fluor-, Chlor-, Methyl-, Methoxy-, Trifluormethyl-, Phenylsubstituenten sowie mehrere Heterocyclen.^{17, 18} Mit Hilfe der Mikrowellentechnik war es möglich die Reaktionszeiten bei ähnlichen Ausbeuten noch einmal deutlich auf 1-10 min zu verringern und gänzlich auf Lösungsmittel zu verzichten.¹⁹



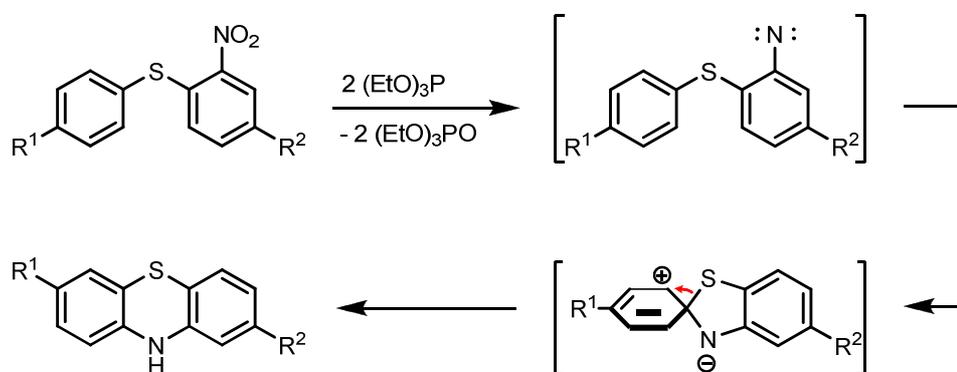
Schema 12: Phenothiazin-Synthese nach *Berthsen* unter optimierten Bedingungen.¹⁷

Eine weitere gängige Synthese von Phenothiazin verläuft über eine *Smiles*-Umlagerung und ist in Schema 13 dargestellt.²⁰ Diese Variante kann bei gemäßigten Temperaturen durchgeführt werden und eignet sich bei entsprechender Wahl der Substituenten ebenfalls zur Erzeugung verschieden substituierter symmetrischer sowie asymmetrischer Phenothiazin-Derivate. Ein Vorteil dieser Syntheseroute ist das fast vollständige Fehlen von Neben- und Abbauprodukten, die bei einigen Varianten der *Brenthsen*-Synthese eine mühsame Aufreinigung erfordern.¹⁹ Von praktischer Bedeutung ist die *Smiles*-Route bei der selektiven Synthese der asymmetrischen, in 3-Position bromierten Phenothiazin-Derivate. Weiterhin werden noch Methyl-, Methoxy-, Chlor-, Carboxyl-, Trifluormethyl- und Nitros substituenten toleriert.²¹



Schema 13: Phenothiazin-Synthese nach *Smiles* und *Evans*.²⁰

Über strukturell ähnliche Edukte und Intermediate verläuft die in Schema 14 dargestellte *Cadogan*-Cyclisierung, bei der der Ringschluss über ein mit Triethylphosphit reduktiv erzeugtes Nitren erfolgt.²² Da die Methode jedoch gegenüber der *Smiles*-Route tendenziell geringere Ausbeuten liefert und nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl verschiedener Substitutionsmuster ermöglicht findet sie praktisch wenig Verwendung.



Schema 14: Phenothiazin-Synthese nach *Cadogan*.²²

3.1.3 Molekülbasierte Elektronik

Die molekülbasierte Elektronik beschäftigt sich mit der Konstruktion von elektronischen Bauelementen auf Basis von molekularen Materialien und deren Synthese. Diese Tatsache stellt die wesentliche Abgrenzung zu der konventionellen Elektronik auf Basis von anorganischen, kristallinen Materialien dar, bei der nahezu alle für die Funktion wesentlichen Substanzen aus Einzelatomen oder -ionen aufgebaut sind.

Die für die Funktion von elektronischen Bauteilen entscheidenden Eigenschaften eines Materials, also vor allem die Lage der elektronischen Energieniveaus und die unterschiedlichen sich hieraus ergebenden Übergangsenergien, sind im Falle von Materialien auf Basis von Einzelatomen durch die Wahl der Atomsorte bereits vollständig festgelegt und nur durch Mischen verschiedener Atomsorten (Legierungen, Dotieren) auf makroskopischer Ebene zu variieren. Im Gegensatz hierzu können bei molekularen Materialien, besonders im Fall organischer Substanzen, die elektronischen Eigenschaften durch die Synthese maßgeschneiderter Moleküle in weiten Bereichen gezielt variiert werden. Hierdurch können einerseits bereits bekannte, konventionelle elektronische Bauteile durch effizientere, molekularelektronische Varianten ersetzt werden und andererseits auch neue Komponenten entwickelt werden, die durch den erweiterten Umfang an elektronischen und physikalischen Eigenschaften erst möglich werden.

Bedingt durch die Einstellung der gewünschten Eigenschaften auf molekularer Ebene ergibt sich bis hinunter zu einzelnen Molekülen ein vollständig homogenes Material. Hierdurch sind der im Bereich der Elektronik essentiellen Miniaturisierung der einzelnen Bauteile keine logischen Grenzen gesetzt. Auch entfallen sämtliche Anstrengungen zur gleichmäßigen Verteilung von Dotiermaterialien oder dem konstanten Einhalten einer bestimmten Legierung, was die Fertigung der Komponenten wesentlich vereinfachen kann.

Ein weiterer praktischer Vorteil ergibt sich durch die oft vorhandene Löslichkeit der molekularen Materialien in organischen Lösungsmitteln. Während konventionelle elektronische Bauteile in der Regel durch nachträgliche Bearbeitung des Materials (Lithographie, mechanische Bearbeitung) und/oder durch aufwändiges, schrittweises Aufdampfen hergestellt werden müssen, können viele molekülbasierte Materialien auch aus Lösungen in kostengünstigen Hochdurchsatz-Verfahren verarbeitet werden.²³ Hierdurch werden Verfahren wie das Drucken im Tintenstrahlverfahren oder das Ausnutzen der Selbstorganisation von Molekülen möglich, die wiederum sehr große bzw. sehr kleine elektronische Bauteile zugänglich machen.

Die molekülbasierte Elektronik selbst lässt sich in zwei große Bereiche unterteilen, die sich hauptsächlich in der Größenordnung und Konstruktionsweise der elektronischen Bauteile unterscheiden. Einerseits ist dies die so genannte organische Elektronik (OE),²⁴ welche auch unter der Bezeichnung Molekularelektronik *sensu lato*²⁵ oder bulk molecular electronics²⁶ bekannt ist. Hierbei werden die molekularen Materialien ähnlich der konventionellen Elektronik in relativ großer Menge und Schichtdicke als einheitliches Material betrachtet und genutzt. Die exakte räumliche Ausrichtung einzelner Moleküle ist hierbei nicht von Interesse, sie liegen als ungeordnetes, amorphes Material vor (Abbildung 12a) und bilden in der Regel erst durch Kombination mit weiteren Materialien ein elektronisches Bauteil.

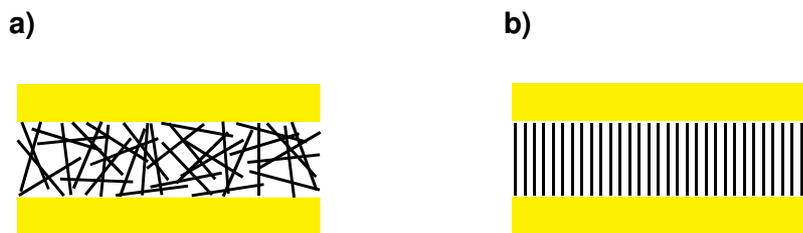


Abbildung 12: Anordnung der Moleküle in der organischen Elektronik (a) und in der Molekularelektronik (b).

Im Gegensatz hierzu steht andererseits die Molekularelektronik (ME), welche oft auch als Molekularelektronik *sensu stricto*²⁵ bezeichnet wird. Hierbei stellen die einzelnen Moleküle selbst bereits ein elektronisches Bauteil dar, weshalb die genaue Ausrichtung der Moleküle innerhalb der elektronischen Schaltung von großer Bedeutung ist (Abbildung 12b). Hierbei können sowohl tatsächlich einzelne Moleküle oder aber auch Ensembles von wenigen, parallel geschalteten Molekülen zum Einsatz kommen.

3.1.3.1 Organische Elektronik (OE)

Die organische Elektronik (OE) beschäftigt sich mit der Konstruktion von elektronischen Bauelementen auf Basis von organischen Materialien. Diese werden hierbei als homogener Werkstoff ohne Vorzugsrichtung eingesetzt und können daher mittels etablierter makroskopischer Verfahren aus der Halbleitertechnik oder anderen Bereichen verarbeitet werden. Diese Tatsache ermöglicht einen verhältnismäßig schnellen Übergang von der Materialentwicklung zu marktreifen Produkten, wodurch die OE das einzige Feld innerhalb der molekülbasierten Elektronik mit bereits am Markt erhältlichen oder in naher Zukunft marktreifen Anwendungen darstellt.²⁷

Substanzen für die OE müssen neben geeigneten physikalischen, elektronischen und optischen Eigenschaften der einzelnen Moleküle je nach Anwendung auch auf makroskopischer Ebene im Ensemble bestimmte Materialeigenschaften wie eine geeignete

Glastemperatur, intermolekulare Leiter- oder Halbleitereigenschaften, Löslichkeit usw. aufweisen.

Materialien für die OE lassen sich anhand der Molekülgröße in zwei Klassen einteilen, die gleichzeitig auch die zur späteren Verarbeitung geeigneten Verfahren bestimmen. Einerseits kann es sich bei den Substanzen um lösliche Polymere handeln, die sich mittels spin-coating oder durch Druckverfahren aus einer Lösung verarbeiten lassen. Beide Verfahren sind kostengünstig und in großem Umfang technisch umzusetzen, liefern jedoch OE verhältnismäßig geringer Qualität, da die Schichtdicke und Morphologie des Materials nur ungenau kontrolliert werden kann. Auch ist das Erstellen von mehrschichtigen Bauelementen erschwert, da neue Schichten durch den Lösungsmittelanteil darunter liegende, bereits bestehende Schichten anlösen und so zum unerwünschten Vermischen der Lagen führen können. Dennoch übertrifft heute polymerbasierte OE oftmals solche auf Basis kleiner Moleküle. Ursachen hierfür sind die oft guten morphologischen Eigenschaften und die hohe Leitfähigkeit konjugierter Polymere, die wiederum durch ihre große Konjugationslänge und damit seltener notwendige intermolekulare Übertragung von Ladungsträgern (hopping) von Molekül zu Molekül erklärt werden kann (Abbildung 13; vgl. Abschnitt 2.1).

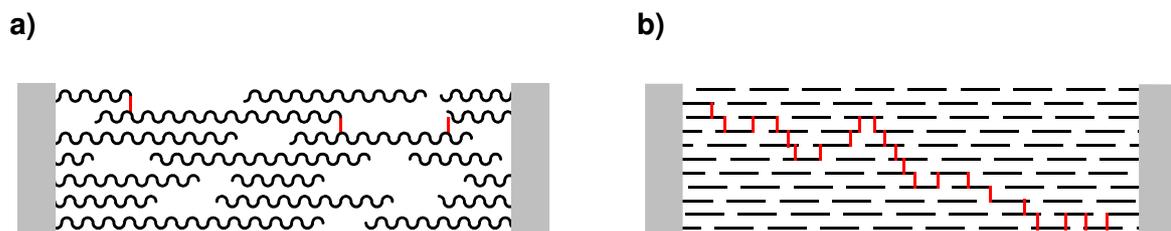


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Ladungstransports in a) konjugierten Polymeren und b) kleinen Molekülen (■ = Moleküle; ■ = Übergang von Ladungsträgern zwischen Molekülen).

Dennoch bieten kleine Moleküle (SM; engl.: „small molecules“) einige wesentliche Vorteile gegenüber Polymeren. Neben der grundsätzlich ebenfalls möglichen Verarbeitung aus einer Lösung können kleine Moleküle aufgrund ihres geringen Molekulargewichtes zusätzlich als reine Substanz im Vakuum sublimiert werden. Diese Technik erlaubt die Herstellung sehr dünner Schichten mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit und umgeht die mit dem Einsatz von Lösungsmitteln verbundenen Probleme. Auch erleichtert die geringe Molekülgröße die Aufreinigung der Materialien, da eine große Vielfalt von Verfahren einschließlich der häufig genutzten Sublimation eingesetzt werden können. Nachteilig wirken sich jedoch die verhältnismäßig hohen Kosten dieses Verfahrens aus.

Das heute wichtigste und wirtschaftlich erfolgreichste Teilgebiet der OE sowie der gesamten molekülbasierten Elektronik stellt die Herstellung von organischen Leuchtdioden (OLEDs;

engl.: „organic light emitting diodes“) dar. Die einfachste denkbare Diode besteht dabei aus einer Schicht von organischen Molekülen, welche zwischen zwei leitfähige Elektroden eingebracht wurde (Abbildung 14a). Durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung zwischen den Elektroden werden an der Kathode Elektronen und an der Anode sogenannte Löcher, also fehlende Elektronen, an das organische Material abgegeben, welche durch Weitergabe der Ladung an benachbarte Moleküle im elektrischen Feld in Richtung der jeweiligen Gegenelektrode wandern (Abbildung 14a, Schritt a). Begegnen sich die entgegengesetzten Ladungen, so können diese ein gebundenes Paar aus einem Elektron und einem Loch, ein so genanntes Exciton, bilden. Durch Rekombination der Ladungsträger entsteht ein elektronisch angeregtes, neutrales Molekül (Abbildung 14a, Schritt b). Bei dem nun folgenden Übergang des Moleküls aus dem angeregten Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0) wird Energie in Form von Fluoreszenz frei (Abbildung 14a, Schritt c).

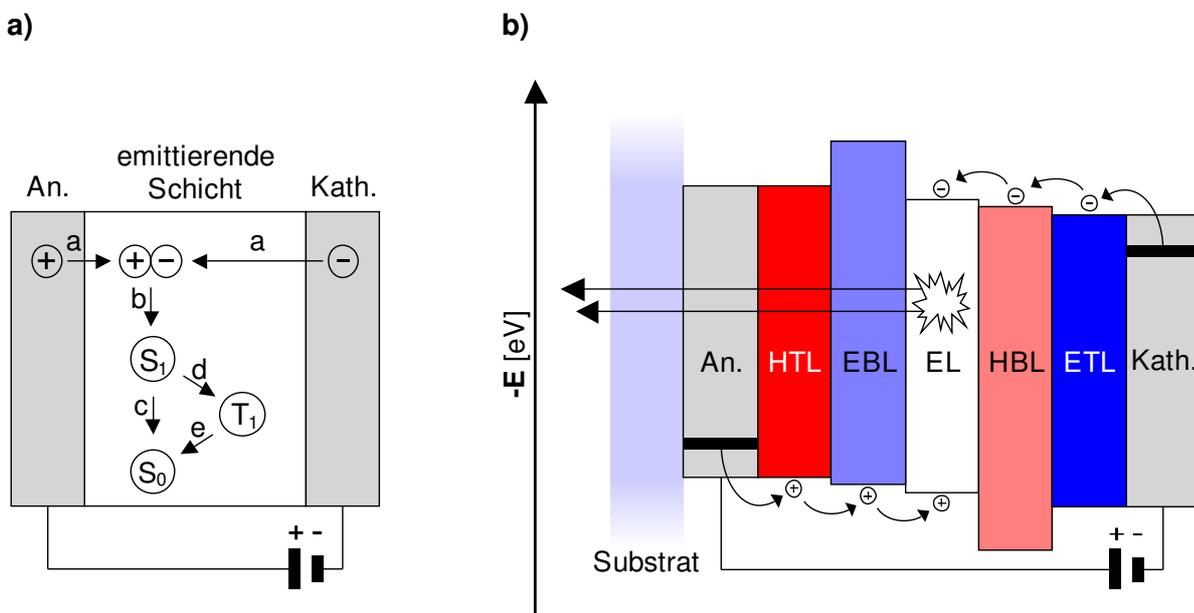


Abbildung 14: a) Modell der Ladungsträgerrekombination in OLEDs. b) Schematischer Aufbau einer OLED.

Alternativ kann der angeregte Zustand S_1 auch zunächst durch intersystem crossing (ISC) auch in einen angeregten Triplettzustand (T_1) übergehen (Abbildung 14a, Schritt d) und aus diesem durch Phosphoreszenz in elektronischen Grundzustand S_0 zurückkehren (Abbildung 14a, Schritt e).

In der Praxis bestehen moderne OLEDs meist aus einer wesentlich größeren Anzahl einzelner Schichten. Eine schematische Darstellung einer solchen Schichtfolge ist in dem Bänderdiagramm in Abbildung 14b gegeben. Die jeweils obere bzw. untere Begrenzung der einzelnen Schichten gibt die energetische Lage der LUMOs bzw. HOMOs der in den Schichten verwendeten Materialien im Vergleich zum Vakuumniveau an, schwarze Balken

markieren ggf. die Lage des *Fermi*-Niveaus. Nahezu identische HOMO- oder LUMO-Niveaus zweier Schichten zeigen dabei einen effizienten und schnellen Übergang der Ladungsträger an, während große Differenzen den Ladungsfluss stark verlangsamen oder völlig unterbinden.

Das zentrale Element einer OLED ist die emittierende Schicht (EL; engl.: „emitting layer“), in der die Rekombination der positiven und negativen Ladungsträger unter Ausbildung eines Excitons stattfindet (Abbildung 14b). Während in OLEDs anfangs ausschließlich Fluoreszenz-Farbstoffe mit einem strahlenden $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang zum Einsatz kamen werden diese heute zunehmend durch Phosphoreszenz-Farbstoffe ersetzt, die unter Emission von Licht vom angeregten Triplett-Zustand T_1 in den Grundzustand S_0 übergehen. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass laut der Spin-Statistik in den meisten Fällen dreimal so viele Triplett- wie Singulett-Excitonen gebildet werden, welche bei Verwendung von Singulett-Emittern große Verluste durch nichtstrahlende Triplett-Übergänge verursachen.²⁸ Die Nutzung dieser Triplett-Excitonen wird durch Verwendung von Triplett-Emittern auf Basis von Seltenerdmetall-Ionen möglich, welche eine starke Spin/Bahn-Kopplung besitzen und so den Spindrehimpuls auf den Bahndrehimpuls des Atoms übertragen können. Einige Beispiele für Singulett- und Triplett-Emitter sind in Abbildung 15 dargestellt.

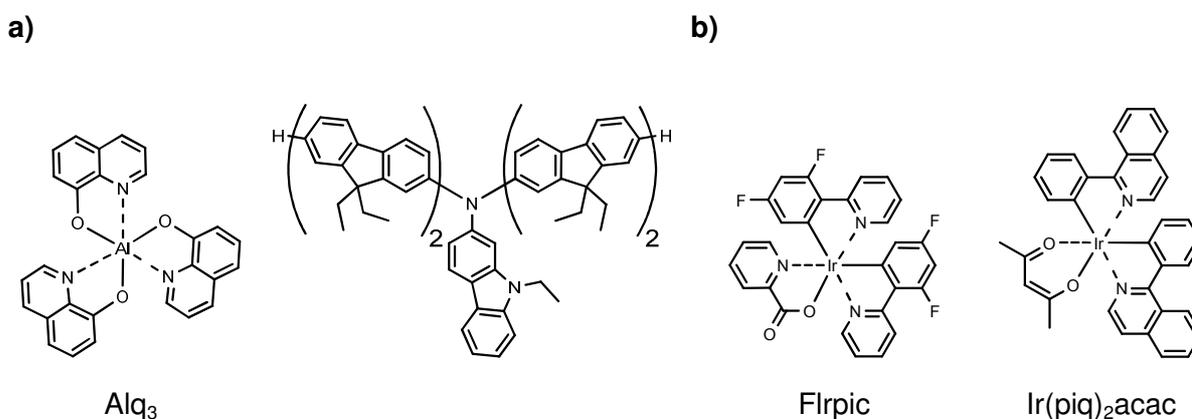
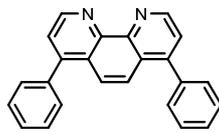


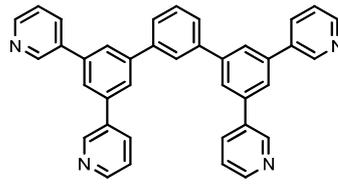
Abbildung 15: Beispiele für verbreitete Fluoreszenz- und Phosphoreszenzfarbstoffe: a) Singulett-Emitter, b) Triplett-Emitter.

Die EL ist auf Seite der Anode von einer Sperrschicht für Elektronen (EBL; engl.: „electron blocking layer“) begrenzt, während kathodenseitig eine Sperrschicht für Löcher (HBL; engl.: „hole blocking layer“) die EL einschließt. Diese Schichten verhindern durch die hohe energetische Lage ihres LUMOs (EBL) bzw. niedrige Lage des HOMOs (HBL) den Durchtritt der jeweiligen Ladungsträger, sodass diese länger in der EL verbleiben.²⁸ Auf diese Weise wird die Effizienz der OLED und ihre Lebensdauer erhöht, da die strahlungslose Rekombination der Ladungsträger außerhalb der EL vermindert wird. Beispiele für Sperrschicht-Materialien sind in Abbildung 16 dargestellt.

a)



BPhen



B3PyPB

b)

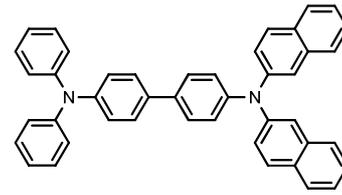
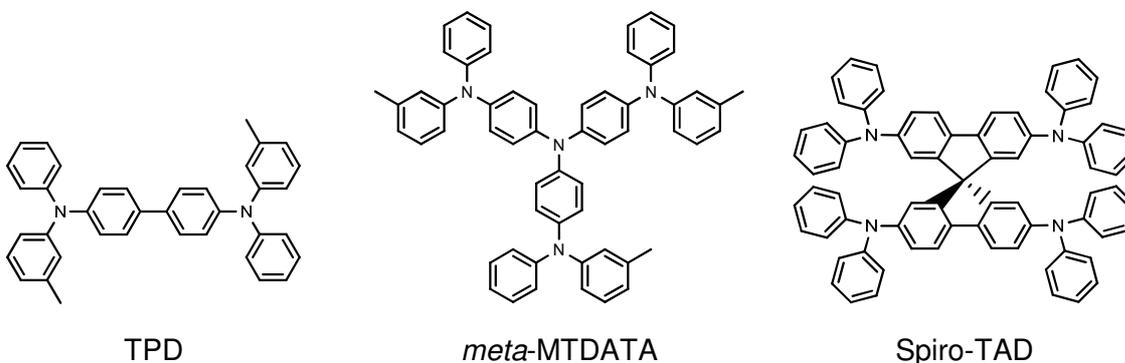
 α -NPD

Abbildung 16: Häufig verwendete Materialien in Ladungsträger-Sperrschichten von SM-OLEDs: a) HBL-Materialien, b) EBL-Material.^{30a, b}

In vielen Fällen wird auf den Einsatz einer separaten Sperrschicht für Löcher verzichtet und stattdessen ein Material mit einer Doppelfunktion als Elektronen-Transportschicht (*vide infra*) gewählt. Hierzu eignen sich beispielsweise die Verbindungen „B3PyPB“ (Abbildung 16a) oder „PBD“-Derivate (Abbildung 18b).^{30b, c}

Auf die Sperrschicht folgt anodenseitig eine Transportschicht für Löcher (HTL; engl.: „hole transport layer“) und kathodenseitig entsprechend eine Transportschicht für Elektronen (ETL; engl.: „electron transport layer“). Beide Schichten sorgen für eine verbesserte Ladungsträgerinjektion und erhöhen damit die Anzahl der insgesamt erzeugten Elektronen bzw. Löcher pro Zeiteinheit. Das Material der ETL ist in der Regel ein n-Halbleiter, dessen *Fermi-Niveau* möglichst hoch liegen sollte um eine effiziente Elektroneninjektion zu ermöglichen. Die energetische Lage des *Fermi-Niveaus* wird daher oft durch n-Dotierung erhöht. Entsprechendes gilt für die HTL, deren *Fermi-Niveau* durch p-Dotierung abgesenkt und dem der Anode angenähert wird.²⁸ Beispiele für beide Substanzklassen sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 gegeben.



TPD

meta-MTDATA

Spiro-TAD

Abbildung 17: Häufig verwendete Materialien in der Lochtransportschicht (HTL) von SM-OLEDs.^{29c}

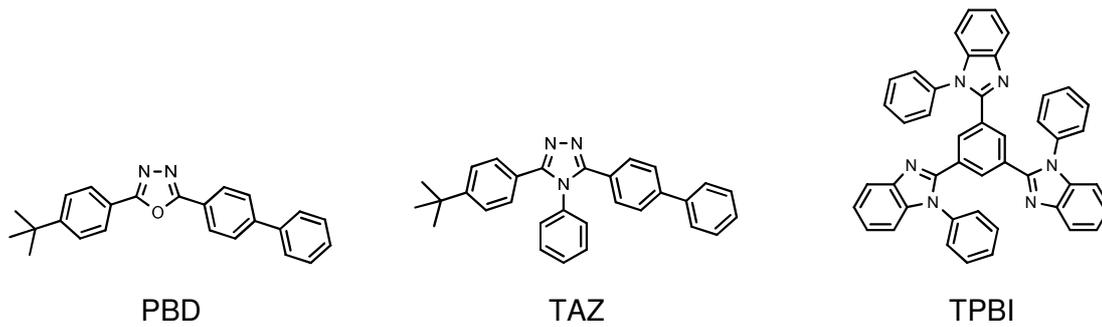


Abbildung 18: Häufig verwendete Materialien in der Elektronenträgertransportschicht (ETL) von SM-OLEDs.^{30c}

Abgeschlossen wird die OLED an der Anode meist durch das transparente und elektrisch leitfähige Indium-Zinn-Oxid (ITO; engl.: „indium tin oxide“) und eine Deckschicht aus Glas oder Kunststoff, die das Eindringen von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit verhindert. Als Kathode wird häufig ein unedles Metall mit dementsprechend niedriger Austrittsarbeit aufgedampft. Häufig verwendet werden hierbei Calcium oder Aluminium.³⁰

Einen weiteren wichtigen und bereits weit entwickelten Bereich der OE bildet die organische Photovoltaik (OPV), die zum aktuellen Zeitpunkt bereits vereinzelt kommerziell orientierte Anwendungen vorweisen kann.^{31a} Das der Funktionsweise organischer Solarzellen zugrunde liegende Prinzip der Umwandlung von photonischer Energie in elektrische Energie stellt dabei eine nahezu vollständige Umkehrung des Funktionsprinzips einer OLED dar. Die wesentlichen Vorgänge innerhalb eines OPV-Elementes finden an der Grenzfläche zwischen einer Elektronendonator- (D) und einer Elektronenakzeptor-Schicht (A) statt und sind in Abbildung 19a dargestellt.

Durch den Einfall von Licht werden die Moleküle der Donor-Schicht zunächst in den elektronisch angeregten Zustand S_1 übergeführt (Abbildung 19a, Schritt a), aus dem bei Verwendung geeigneter Moleküle ein ladungstrennender Zustand innerhalb des Moleküls entstehen kann der einem Exciton entspricht (Abbildung 19a, Schritt b). Dieses Exciton besitzt eine von dem jeweiligen Material abhängige Lebensdauer, innerhalb derer es im Donor-Material bewegen kann (Abbildung 19a, Schritt c). Erreicht das Exciton innerhalb seiner Lebensdauer die Grenzschicht zwischen Donor- und Akzeptor-Material, so kann ein Elektron von dem energetisch höher liegenden LUMO des Donors in das niedriger liegende LUMO des Akzeptors übergehen und so das Exciton aufbrechen (Abbildung 19a, Schritt d). Die so erzeugten separierten Ladungsträger können nun in Richtung der Anode bzw. Kathode abfließen (Abbildung 19a, Schritt e). Ein entsprechender Prozess kann analog ausgehend von dem Material des Elektronenakzeptors ablaufen, allerdings geschieht dies meist nur in einem geringen Maße.

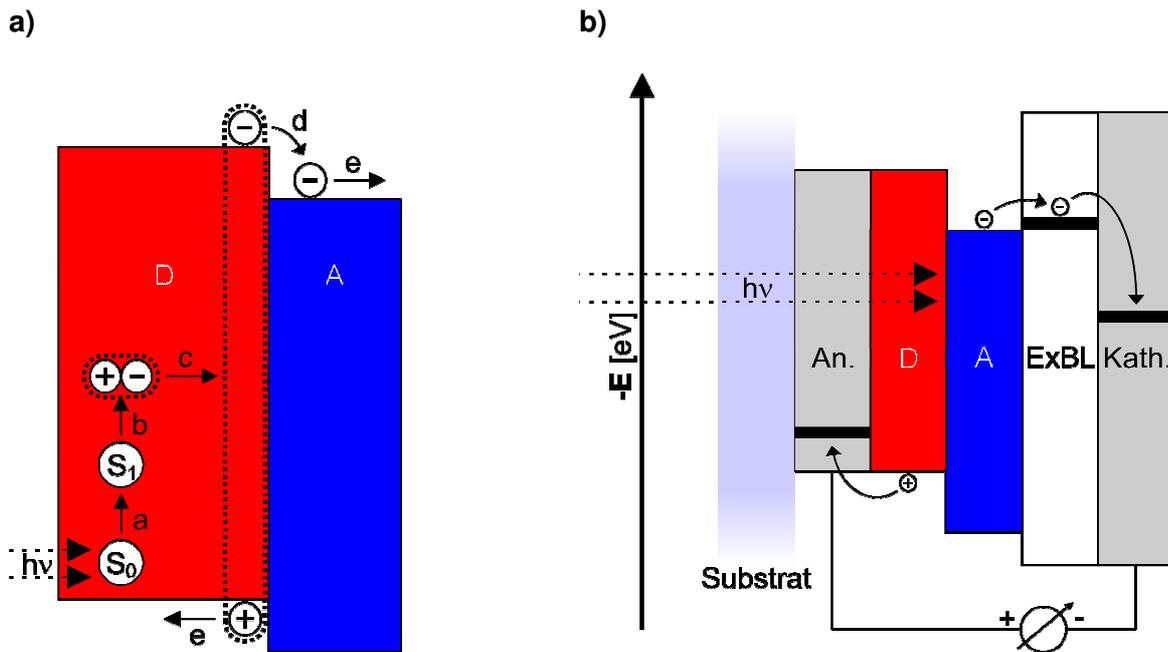


Abbildung 19: a) Modell der Energieumwandlung in Solarzellen mit Zweischicht-Heteroübergang (bilayer heterojunction). b) Schematischer Aufbau von Zweischicht-OPV-Elementen.

Der tatsächliche Aufbau eines OPV-Elementes in der Praxis unterscheidet sich nur wenig von diesem theoretischen Vorbild wie die schematische Darstellung einer häufigen Schichtfolge in dem Bänderdiagramm in Abbildung 19b zeigt. Als Donorkomponente werden dabei Farbstoffe eingesetzt die einerseits ein hoch liegendes HOMO und LUMO aufweisen und deren Absorptionsspektrum andererseits eine gute Übereinstimmung mit dem Sonnenlichtspektrum bei gleichzeitig hohen Extinktionskoeffizienten zeigt. Wichtig sind außerdem eine schnelle Entstehung und hohe Lebensdauer der Excitonen, wodurch die Wahrscheinlichkeit für deren Erreichen der Schichtgrenze erhöht wird. Einige häufig in diesem Bereich eingesetzte Substanzen sind in Abbildung 20a dargestellt.

Als Materialien der Akzeptor-Schicht kommen Substanzen zum Einsatz die zusätzlich zu guten Adsorptionseigenschaften eine schnelle Elektronenaufnahme und eine ausreichende energetische Absenkung ihrer HOMO- und LUMO-Energien im Vergleich zu den jeweiligen Donormaterialien von mindestens 0.4 eV bis 1.4 eV zeigen.²⁸ Die angegebene Energiedifferenz ist notwendig damit die Bindungsenergie der Excitonen bei Erreichen der Grenzschicht zwischen Donor und Akzeptor überwunden werden kann. Eine schnelle Aufnahme der Elektronen und eine gute Stabilisierung des entstehenden Anions fördern eine schnelle Trennung der Excitonen bei Erreichen der Schichtgrenze zwischen Donor und Akzeptor, wodurch die Effizienz des OPV-Elementes erhöht wird. Einige Beispiele für derartige Verbindungen sind in Abbildung 20b gegeben.

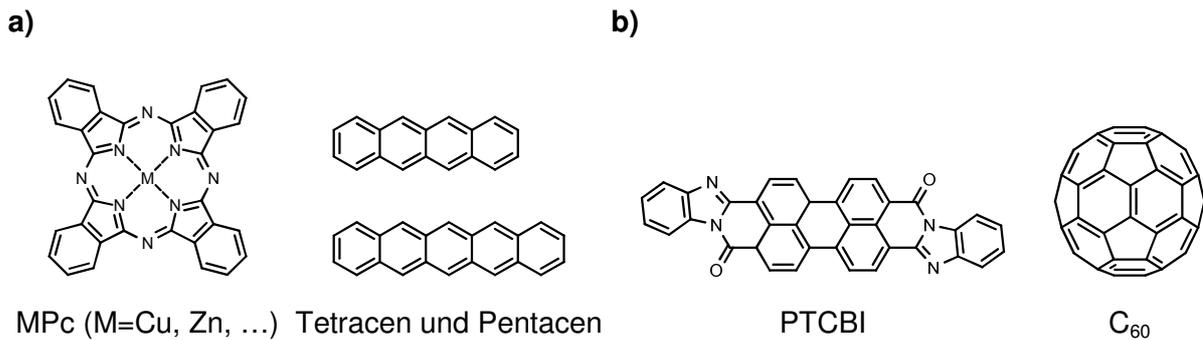
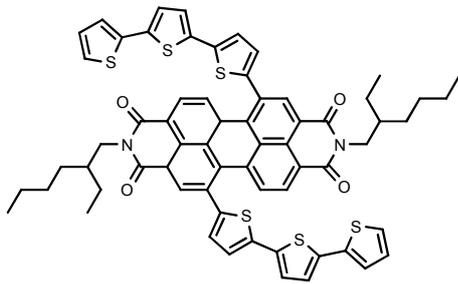


Abbildung 20: Häufig verwendete Materialien in der aktiven Schicht von OPV-Elementen mit Zweischicht-Heteroübergang: a) Donor-Materialien, b) Akzeptor-Materialien.^{31a, b}

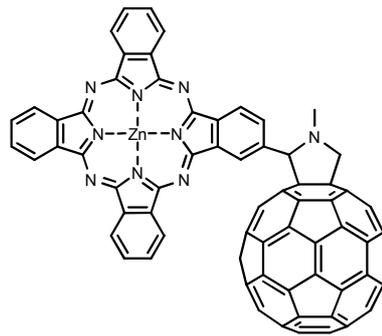
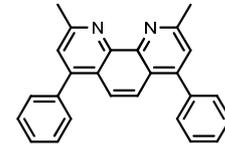
Die Häufigkeit mit der Excitonen die Grenzschicht zwischen Donor und Akzeptor erreichen und zur gewünschten Ladungstrennung beitragen können wird von dem Verhältnis zwischen der Diffusionslänge dieser Excitonen und der Dicke der Schichten bestimmt. Bei einer Erhöhung der Schichtdicke über die Diffusionslänge hinaus stagniert oder sinkt die Häufigkeit der Ladungstrennung, da die zusätzlich erzeugten Excitonen die Grenzschicht nicht erreichen können. Um dennoch eine Steigerung der Effizienz durch eine vollständigere Absorption des Sonnenlichts mittels höherer Schichtdicken zu erreichen muss die Grenzschicht zwischen Donor und Akzeptor dem Entstehungsort der Excitonen angenähert werden. Dies kann durch Mischen beider Materialien in einer gemeinsamen Schicht erreicht werden, wodurch im gesamten Material des OPV-Elementes Grenzflächen vorhanden sind und Excitonen aufgebrochen werden können. Dieses Verfahren wird als „bulk heterojunction“ (BHJ) bezeichnet und liefert Solarzellen mit guter Effizienz.³¹ Eine besondere Form einer solchen BHJ stellt die Verbindung der Donor- und Akzeptorkomponente auf molekularer Ebene durch kovalente Bindungen dar, womit die Effizienz der Ladungstrennung gegenüber Zweischicht-Solarzellen dramatisch erhöht werden kann.^{31a} Zwei repräsentative Beispiele für verbreitete Klassen dieser so genannten Donor-Akzeptor-Diaden sind in Abbildung 21a dargestellt.

Auf Seite der Kathode folgt der aktiven Schicht aus Donor und Akzeptor eine Excitonen-Blockierschicht (ExBL), die eine Doppelfunktion besitzt. Die Schicht verhindert einerseits durch die energetisch Lage ihres HOMOs und LUMOs das Eindringen von Excitonen und so den direkten Kontakt dieser mit der Kathode, wodurch eine Effizienzminderung entstehen würde. Andererseits sorgt die Excitonen-Blockierschicht für einen Schutz der prinzipbedingt dünnen aktiven Schicht vor den reaktiven Metallatomen beim Aufdampfen der Kathode.

a)

D-A-Diade nach
Chen et al.

b)

D-A-Diade nach
Neugebauer et al.

BCP

Abbildung 21: a) Donor-Akzeptor-Diaden zum Einsatz in OPV-Elementen. b) Häufig genutztes Material für die Exciton-Blockierschicht.^{31a, c}

Eine besondere Bedeutung kommt in der klassischen Elektronik dem Feldeffekt-Transistor (FET) zu, da durch dieses Bauelement der Aufbau logischer Schaltungen bis hin zu komplexen Prozessoren ermöglicht wird. Die Konstruktion eines Pendants auf Basis von organischen Halbleitern, der organische Feldeffekt-Transistor (OFET), stellt daher ein wichtiges Ziel in der molekülbasierten Elektronik dar und ist zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung.⁶ Der Aufbau und das grundlegende Funktionsprinzip eines solchen Transistors ist in Abbildung 22 dargestellt. Das zentrale Element stellt eine Schicht aus einem organischen Halbleiter (OSC, engl.: „organic semiconductor“) dar, die auf einem nichtleitenden Substrat aufgebracht ist (Abbildung 22a). Bei den in OFETs verwendeten OSCs handelt es sich in aller Regel um elektronenreiche Moleküle mit ausgedehnter Konjugation und guten Lochleiter-Eigenschaften (p-Typ Halbleiter), weshalb der zugehörige p-Kanal-OFET als Beispiel gewählt wurde. Die Konstruktion eines n-Kanal-OFETs auf Basis eines organischen n-Typ Halbleiters ist ebenfalls möglich, allerdings erreichen diese zur Zeit noch wesentlich schlechtere Leistungsdaten und sind daher eher selten anzutreffen.^{6a} Der auf dem Substrat befindliche OSC ist mit zwei Elektroden, den so genannten Source- (S) und Drain-Elektroden (D), leitend verbunden, eine dritte Elektrode (G, Gate-Elektrode) ist isoliert auf der Rückseite des Substrates aufgebracht.

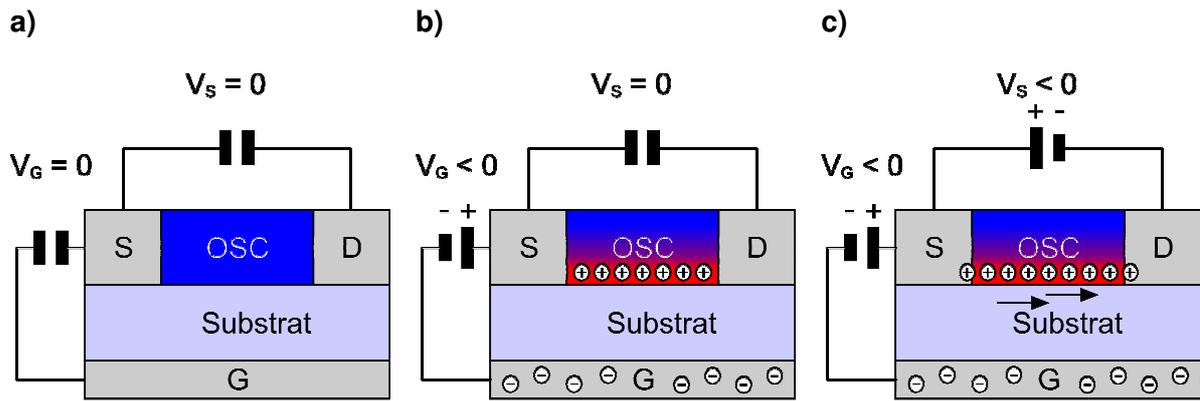


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines p-Kanal-OFETs.

In der in Abbildung 22a dargestellten Ausgangssituation besteht keine leitende Verbindung zwischen der Source- und Drain-Elektrode, da der OSC zunächst als Isolator wirkt. Durch das Anlegen einer negativen Spannung V_G zwischen der Source- und Gate-Elektrode entsteht ein elektrisches Feld in dem Transistor, wodurch der OSC polarisiert wird und ein lochleitender Kanal aus positiv polarisierten Molekülen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem OSC entsteht (Abbildung 22b). Wird nun zwischen der Source- und Drain-Elektrode ebenfalls eine Spannung angelegt, ermöglicht der lochleitende p-Kanal im OSC den Austausch von Ladungsträgern zwischen Source- und Drain-Elektrode und es kann ein Stromfluss beobachtet werden (Abbildung 22c).

Abbildung 23 zeigt zu jeder der in Abbildung 22 dargestellten Situationen das zugehörige Bändermodell. In Abbildung 23a (i) ist zu erkennen, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO des OSC im Ausgangszustand eine große energetische Differenz zum *Fermi-Niveau* des Elektrodenmaterials von S und D aufweisen und daher kein Stromfluss möglich ist. Nach Erzeugen des elektrischen Feldes durch das Anlegen der Spannung V_G werden die Grenzorbitale des OSC angehoben, wodurch das HOMO das *Fermi-Niveau* der Metallelektroden erreicht (Abbildung 23a (ii)). Bei Anlegen eines Potentials V_S zwischen den Elektroden S und D kann nun Lochleitung durch das HOMO des OSC stattfinden (Abbildung 23a (iii)).

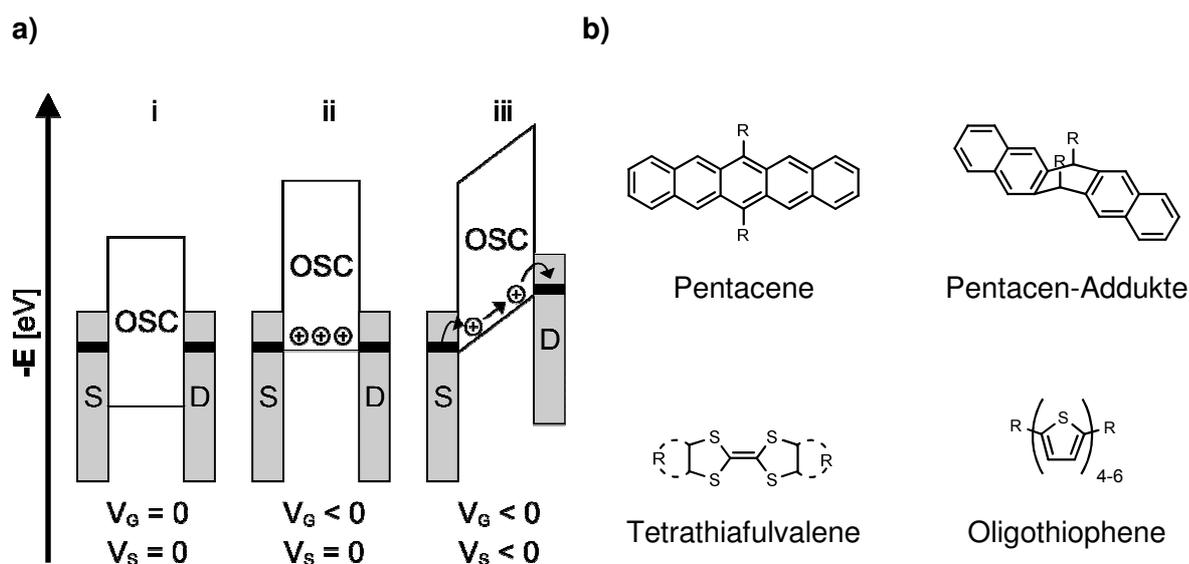


Abbildung 23: a) Bändermodell eines OFETs in Abhängigkeit der angelegten Spannungen V_G und V_S .^{6b} b) Beispiele für häufig verwendete organischen Halbleiter in p-Kanal-OFETs.^{6a}

Als Material für die aktive Schicht eines OFETs kommen vor allem Moleküle mit verhältnismäßig großen Konjugationslängen und guten Selbstorganisations- oder Kristallisationseigenschaften in Frage, da diese tendenziell gute elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Die Lage des HOMOs spielt im Fall von p-Kanal-Halbleitern ebenfalls eine wichtige Rolle. Hierbei begünstigen weniger gut stabilisierte HOMOs mit Energieniveaus um -5.0 eV eine geringe Gate-Spannung V_G , während ein besser stabilisiertes HOMO ein hohes Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit des OFETs im ausgeschalteten ($V_G = 0$) und eingeschalteten Zustand ($V_G < 0$) ermöglicht. In Abbildung 23b sind einige Leitmotive von p-Typ OSCs gegeben.

3.1.3.2 Molekularelektronik (ME)

Unter dem Begriff Molekularelektronik werden all diejenigen Experimente in der molekülbasierten Elektronik zusammengefasst in denen Einzelmoleküle oder Ensembles von wenigen identischen, in Ausrichtung und Kontaktierung übereinstimmenden Molekülen zum Einsatz kommen, die als Konsequenz dieser Gleichschaltung ein mit Einzelmolekülen vergleichbares Verhalten aufweisen. Gemeinsam ist diesen Anordnungen, dass innerhalb des jeweiligen Moleküls klar definierte Kontaktstellen zu den umgebenden Elektroden vorliegen, wodurch der Einfluss von Verknüpfungsmustern und Bindungsverhältnissen innerhalb des Moleküls auf dessen elektronische Charakteristik studiert und genutzt werden kann.

Innerhalb der ME existieren zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze um geeignete Moleküle in elektronische Schaltungen zu integrieren, die sich in ihrer Zielsetzung und der damit eng verknüpften Anzahl der Moleküle je Bauelement unterscheiden.

Der top-down-Ansatz

Der so genannte top-down-Ansatz³² verfolgt das Konzept, bereits vorhandene Technik als Basis für den Einbau von einzelnen molekularelektronischen Elementen aus Ensembles von einigen hundert Molekülen zu verwenden. Das Ergebnis dieses Ansatzes sind Systeme aus konventioneller Elektronik mit einzelnen molekularelektronischen Bauteilen, die auf diese Weise zunächst separat hergestellt, getestet und optimiert werden können. Die großen Vorteile dieses Vorgehens bestehen in der vergleichsweise problemlosen und schnellen Realisierbarkeit einer solchen Anordnung und der hohen Redundanz innerhalb des molekularelektronischen Elementes, wodurch der Zerfall einzelner Moleküle nicht zum vollständigen Versagen des Bauteils führt.

Zur Herstellung eines molekularelektronischen Bauteils aus mehreren hundert Einzelmolekülen müssen diese in einer möglichst fehlerfreien, parallel ausgerichteten Lage angeordnet und mit elektrischen Kontakten versehen werden. Die Verbindung zwischen den Molekülen und den Kontakten kann hierbei entweder auf Physisorption oder Chemisorption beruhen, wobei die Wahl des Verfahrens weitreichenden Einfluss auf die Eigenschaften der benötigten Moleküle und die entstehenden Bauteile hat.

Das Erstellen definierter physisorbierter Monolagen an einem geeigneten Substrat, welches gleichzeitig einen der späteren Kontakte bildet, ist durch verschiedene von *Langmuir*, *Blodgett* und *Schaefer* entwickelte Methoden möglich (Abbildung 24).

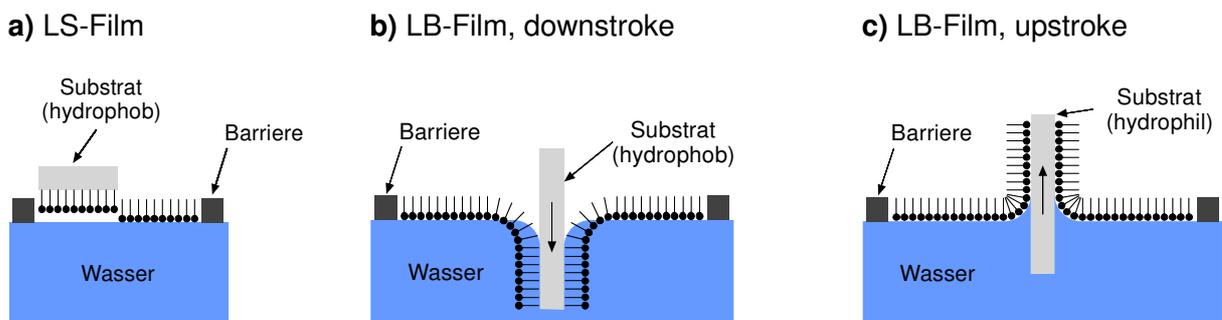


Abbildung 24: Erzeugen von Monolagen durch Physisorption nach *Langmuir* und *Schaefer*^{33a} (a) sowie *Langmuir* und *Blodgett*^{33b, 4c} auf hydrophoben (b) oder hydrophilen (c) Substraten.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist eine ausreichend große Amphiphilie der verwendeten Moleküle, durch welche eine fehlerarme Ausrichtung an der Grenzfläche gewährleistet wird. Durch die dynamische Reorganisation und Regulieren der verfügbaren Fläche (= Verschieben der Barrieren) kann die gewünschte Schichtdicke eingestellt und ein geordneter Film erzeugt werden. Durch Auflegen oder Tauchen wird der

vororganisierte Film auf das Substrat übertragen. Ein zweiter Kontakt kann anschließend auf die noch freie Seite des erzeugten Films aufgedampft werden.

Ein Beispiel für die Anwendung dieses Verfahrens stellt die Herstellung eines molekularelektronischen Gleichrichters von *Ashwell* und *Sambles*^{34a} im Jahr 1990 dar, welcher später basierend auf den Erkenntnissen von *Okazaki* und *Sambles*^{34b} durch die 2001 veröffentlichten Arbeiten von *Metzger et al.*^{34c} wesentlich verbessert werden konnte. Hierbei wurde eine Monolage des in Abbildung 25a dargestellten, stark polarisierten Moleküls mittels eines LB-Verfahrens auf einen Goldkontakt aufgebracht und mit einer weiteren Goldelektrode bedampft. Der so erhaltene molekularelektronische Gleichrichter zeigt im I/U-Diagramm einen stark richtungsabhängigen Stromfluss mit einem Verhältnis des positiven zum negativen Spitzenstrom von 27 zu 1 (Abbildung 25b).

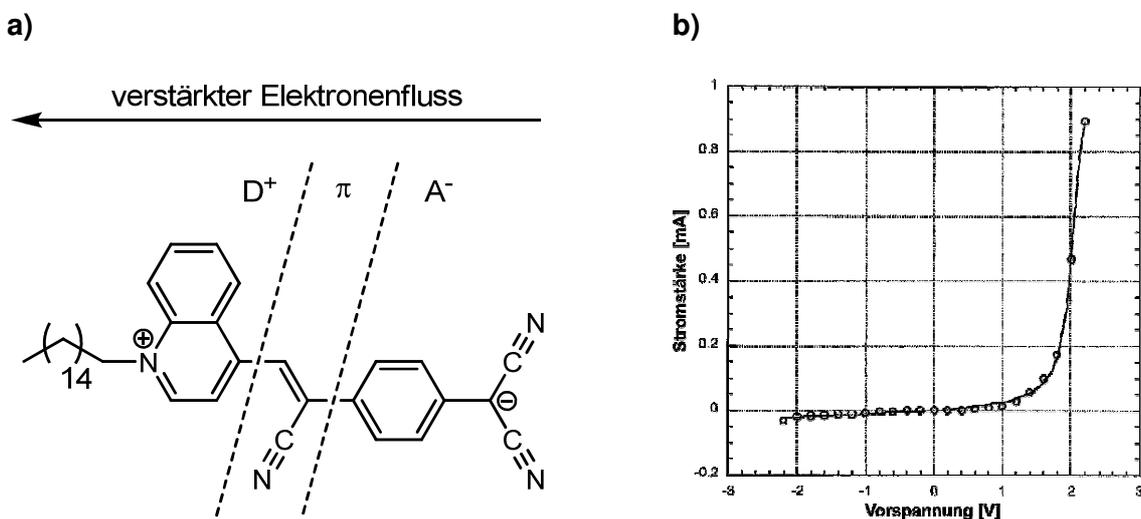


Abbildung 25: (a) Von *Ashwell*, *Sambles* und *Metzger* verwendeter, molekularer Gleichrichter " $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$ ". (b) I/U-Diagramm einer Monolage von $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$.^{34c}

Obwohl die in diesem Beispiel erzielten Werte für die Gleichrichtung zu den besten bislang mittels Molekularelektronik erreichten gehören, zeigt die Veröffentlichung von *Metzger et al.* gleichzeitig auch den wesentlichen Nachteil von Molekularelektronik auf der Basis von Physisorption auf: Nach nur 5 Messzyklen ist das Verhältnis der Spitzenströme von 27:1 auf 2:1 gefallen und der Gleichrichter somit nahezu unbrauchbar. Ursache hierfür ist die Mobilität der physisorbierten Moleküle auf der Oberfläche, die auch im fertigen Bauteil erhalten bleibt. Bei der Lagerung oder bei dem Anlegen einer elektrischen Spannung findet daher eine Reorganisation der Moleküle statt,³⁵ die eine nur geringe Haltbarkeit des molekularelektronischen Elementes zur Folge hat.

Wesentlich haltbarere Bauteile lassen sich auf Basis der Chemisorption erzeugen, da durch die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen der Substanz und der Oberfläche des

Kontaktes die fortwährende Reorganisation der Moleküle unterbunden wird. Die Triebkraft zur Knüpfung einer solchen Bindung kann hierbei entweder aus der chemischen Reaktion zwischen der Oberfläche und dem Molekül selbst stammen oder kann elektrochemisch erzeugt werden.³⁶

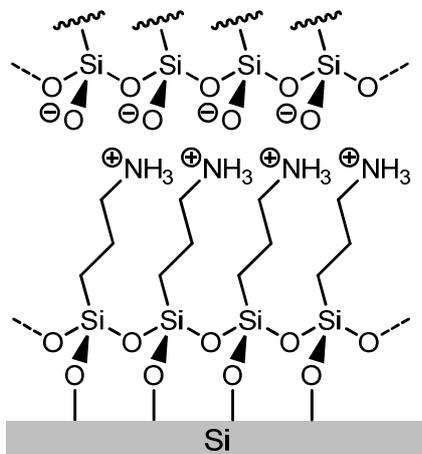
Um mittels Chemisorption ein fehlerfreies molekularelektronisches Bauteil zu erzeugen muss eine Monolage mit möglichst wenigen Fehlstellen aufgebaut werden, da durch diese Kurzschlüsse zwischen den beiden Kontakten auftreten können die das Bauteil unbrauchbar machen. Da hierbei auf den Prozess der Ausrichtung und Anlagerung der Moleküle im Gegensatz zu den Verfahren der Physisorption kein direkter Einfluss genommen werden kann muss die gewünschte Ordnung durch Selbstorganisation an der Oberfläche geschehen. Da gleichzeitig durch die sofortige Ausbildung einer stabilen chemischen Bindung eine ständige Reorganisation der Moleküle bis zum Erreichen der thermodynamisch günstigsten Anordnung, wie sie im Falle der Physisorption stattfindet, nicht möglich ist kommt dem strukturellen Design zum Erreichen guter Schichtbildungseigenschaften eine besonders große Bedeutung zu. Die Triebkraft für die Ausbildung einer selbstorganisierten Monolage (SAM, engl.: „self assembled monolayer“) ist dabei das Resultat von Packungseffekten der adsorbierten Moleküle sowie der atomaren Struktur der Oberfläche.³⁷ Allgemein lässt sich sagen, dass Substanzen mit wenigen Freiheitsgraden, geringem sterischen Anspruch, starken intermolekularen Wechselwirkungen und mehreren äquivalenten Bindungsstellen die Bildung einer fehlerfreien Monolage begünstigen, was gewisse Vorgaben im Hinblick auf die Struktur der verwendbaren Moleküle zur Folge hat.

Neben guten Selbstorganisationseigenschaften muss das zu chemisorbierende Molekül eine spezielle, auf das jeweilige Kontaktmaterial abgestimmte Funktionalität zur Bindungsknüpfung mit der Oberfläche aufweisen. Die am häufigsten verwendete Kombination von Kontaktmaterial und funktioneller Gruppe zur Herstellung von SAMs bildet das System aus einer Gold{111}-Oberfläche und Thiolen,^{24, 37} da es im Vergleich zu den übrigen bekannten Systemen gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, das Gold eine relativ inerte, klar definierte Oberfläche aufweist und die entstehende Gold-Thiolat-Bindung mit 2.0 eV bzw. 50 kcal/mol eine hohe Bindungsstärke für eine bei Raumtemperatur gebildete Bindung aufweist.²⁴ Ebenfalls zu den häufig verwendeten Systemen gehören außerdem Silizium mit oder ohne natürliche Oxidschicht in Kombination mit terminalen Alkenen³⁶, Organometallverbindungen oder Alkoholen³⁸ im Falle des reinen Siliziums oder Silanen, Organometallverbindungen oder Alkoholen³⁸ bei einer Siliziumdioxid-Oberfläche. Zwar sind diese komplexer in der Handhabung und weniger gut erforscht als das Gold/Thiol-System, dennoch bieten sie den Vorteil auf vorhandenen Systemen der ausgedehnten siliziumbasierten Elektronikindustrie zurückgreifen und so evtl. integrierte oder hybride

Systeme erzeugen zu können.³⁸ Darüber hinaus ist noch eine große Zahl weiterer Materialkombinationen bekannt.³⁹

Der Arbeitsgruppe um *Gupta et al.* gelang im Jahr 2009 die Konstruktion einer wahlfrei auszulesenden UE-Speicherezelle auf Basis von chemisorbierten Multilagen von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) auf einer hydroxylierten Siliziumoberfläche (Abbildung 26a).³⁶ Als Gegenelektrode diente ein Quecksilbertropfen, der auf die Schicht aus molekularem Material aufgebracht wurde. Die mehrlagigen Filme können durch Anlegen von +3.0 V in einen leitfähigeren und durch Anlegen von -5.0 V in einen weniger leitfähigen Zustand übergeführt werden, wobei das Verhältnis der Leitfähigkeiten 2:1 beträgt. Der aktuelle Zustand lässt sich bei -4.0 V zerstörungsfrei auslesen, weshalb die Nutzung dieses molekularelektronischen Bauteils als ReRAM (engl.: „resistive random access memory“) möglich wäre (vgl. Abbildung 26b). Obwohl zur Funktion der Speicherezelle das Vorhandensein von Multilagen mit bis zu 12 Schichten erforderlich ist kann der Aufbau dennoch dem top-down-Ansatz in der ME zugerechnet werden, da die einzelnen Lagen durch eine chemische (hier: ionische) Bindung verbunden sind und die Moleküle eine klar definierte Ausrichtung aufweisen.

a)



b)

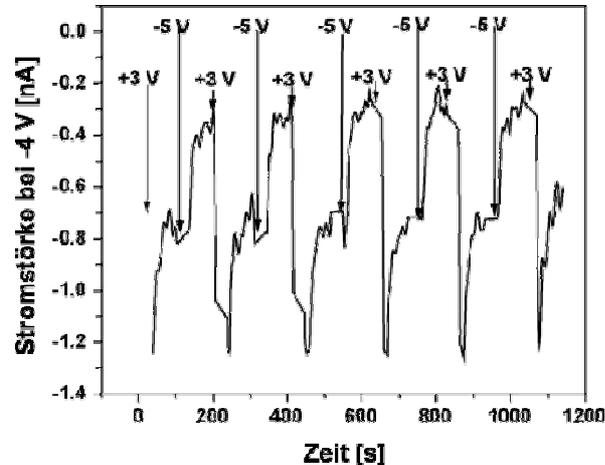


Abbildung 26: a) Schematischer Aufbau der 3-Aminopropyltrimethoxysilan-(APTMS) Multilagen.³⁶ b) Gemessene Stromstärke in Abhängigkeit des Schaltzustandes („resistive memory“-Effekt).³⁶

Gut erkennbar ist die deutlich gesteigerte Haltbarkeit des Elementes durch den Einsatz chemisorbierter Moleküle.

Der bottom-up-Ansatz

Im Gegensatz zum top-down-Prinzip steht der bottom-up-Ansatz, bei dem einzelne Moleküle als elektronisches Bauteil untersucht und verwendet werden. Das ultimative Ziel dieses

Ansatzes stellt die Synthese einer monomolekularen elektronischen Schaltung dar, in der mehrere molekularelektronische Bauteile durch chemische Bindungen auf molekularer Ebene zu einer komplexen Funktionseinheit verbunden sind. Mit einer solchen Schaltung wäre die maximal mögliche Miniaturisierung im Bereich der Molekularelektronik erreicht da keinerlei überflüssige oder redundante Komponenten vorhanden wären, allerdings stellt die Planung und Synthese einer solchen Schaltung zum heutigen Zeitpunkt aufgrund der hohen Komplexität noch ein großes Hindernis dar.

In Folge dessen beschränkt sich die Molekularelektronik nach dem bottom-up-Prinzip heute zunächst vorwiegend auf die Synthese und die Untersuchung der Eigenschaften isolierter molekularelektronischer Elemente mit analytischen Methoden. Auf diese Weise können grundlegende elektronische Eigenschaften von Molekülen und des Überganges zwischen Molekül und Metallkontakt studiert werden. Die Erprobung einzelner elektronisch aktiver Moleküle in hybriden Systemen mit herkömmlicher Elektronik scheitert an den stark unterschiedlichen Dimensionen der auftretenden Ströme und Größenverhältnisse.

Bei den in der bottom-up-Molekularelektronik verwendeten Verfahren zur Untersuchung monomolekularer Elektronik stellt vor allem die gezielte Kontaktierung einzelner oder wenigstens sehr weniger Moleküle eine große Herausforderung dar. Da aufgrund der vorliegenden Größenordnungen von wenigen Nanometern eine direkte mechanische Handhabung der einzelnen Moleküle nahezu unmöglich ist wird meist eine wesentlich größere Anzahl eingesetzt, von denen jedoch nur einzelne den Stromkreis schließen und somit isoliert betrachtet werden können.

Häufig anzutreffende Methoden hierzu stellen die Untersuchung der auf einer leitenden Oberfläche adsorbierten Molekülen mittels eines Rastertunnelmikroskopes (STM; engl.: „scanning tunneling microscope“) oder eines Rasterkraftmikroskopes (AFM, engl.: „atomic force microscope“) dar. Die Adsorption der Moleküle in Form einer geordneten Mono- oder Multilage kann hierbei grundsätzlich nach den in Abschnitt 3.1.3.1 beschriebenen Verfahren der Physisorption oder Chemisorption erfolgen, wobei Letztere aufgrund der stabileren Bindung und des besseren Kontaktes weitaus häufiger ist. Durch das Bewegen einer nur wenige Atome breiten Spitze können hierbei einzelne Moleküle auf der Oberfläche aufgelöst und kontaktiert werden. Neben Informationen über die Topographie der untersuchten Oberfläche können durch Anlegen einer Spannung zwischen der Spitze des Mikroskops und den Substrat der Probe Strom-/Spannungsdiagramme der adsorbierten Moleküle erhalten werden.

Ein prominentes Beispiel für die Untersuchung eines potentiellen molekularelektronischen Bauteils mittels STM stellen die Experimente von *Tour et al.* dar, bei denen die Leitfähigkeit

von Oligo(phenylenethinyl)-Derivaten als Modelle für einen möglichen molekularen Draht untersucht wurden (Abbildung 27a).⁴⁰ Ein ähnliches Experiment wurde von *Lindsey et al.* durchgeführt, die mit einem leitenden Rasterkraftmikroskop (CS-AFM, engl.: „current sensing atomic force microscope“) eine SAM aus Docosanthiolat-Molekülen mit eingelagertem Carotin vermaßen (Abbildung 27b).⁴¹ Letztere Experimente ergaben, dass die eingelagerten Carotin-Moleküle eine um den Faktor 10^6 höhere Leitfähigkeit gegenüber dem umgebenden Docosanthiolat aufwiesen.

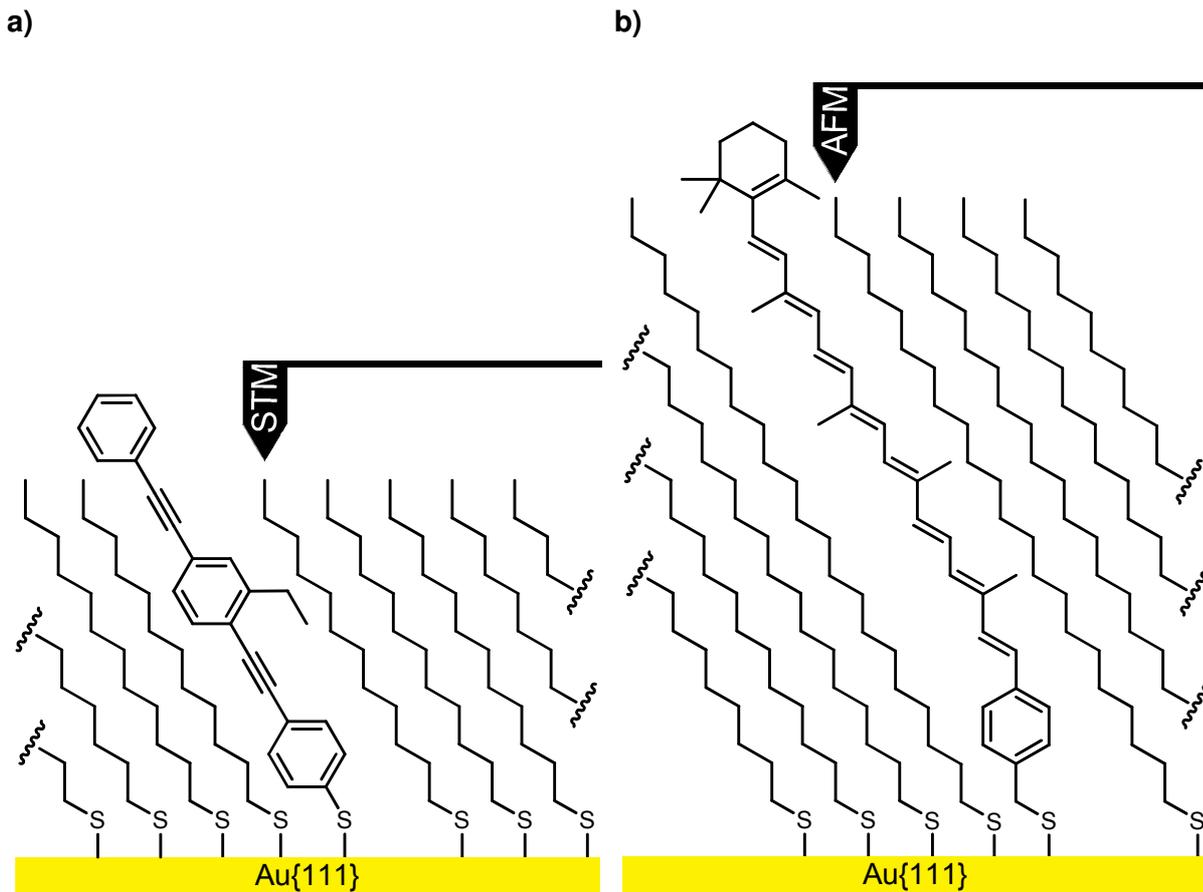


Abbildung 27: Schematische Darstellung der STM- bzw. AFM-Experimente von a) *Tour et al.* und b) *Lindsey et al.*.^{40, 41}

Durch die verhältnismäßig hohe Stabilität einer kovalenten Bindung zwischen Molekül und Oberfläche ist es weiterhin möglich wenige oder gar einzelne Moleküle anstelle eines Ensembles als Modell für ein molekularelektronisches Bauteil zu verwenden und zu vermessen.

Ein prominentes Beispiel für eine solche Anwendung sind die Bruchkontakt- oder break-junction-Experimente von *Tour et al.*,⁴⁰ die inzwischen weitreichende Verwendung gefunden hat. Die Methode ermöglicht die Untersuchung von Molekülen in einem präzise regelbaren Spalt zwischen zwei Kontakten und liefert Daten die mit Ausnahme von

Oberflächentopologien denen eines STM oder AFM entsprechen. Somit stellt die Methode eine zwar experimentell aufwändige, jedoch bei weitem günstigere Alternative zu diesen Geräten dar. In den Experimenten von *Tour et al.* wurde durch mechanische Verformung ein regulierbarer Spalt zwischen den zwei Enden eines durchtrennten Golddrahtes erzeugt, in den dithiofunktionalisierte Moleküle eingebracht wurden (Abbildung 28). Auf diese Weise ist das Aufnehmen von Strom-Spannungs-Kennlinien von Einzelmolekülen möglich.

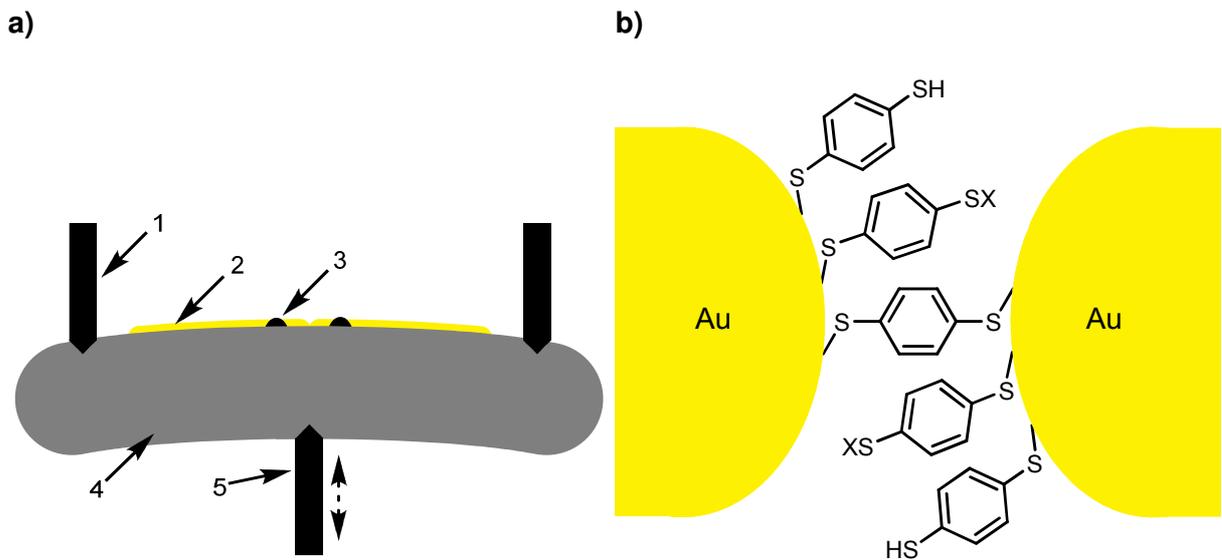


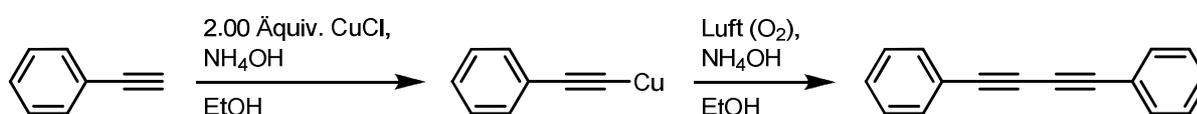
Abbildung 28: a) Schematische Darstellung des Bruchkontakt-Experimentes. (1): Auflagepunkte, (2): Golddraht, (3): Klebepunkte, (4): Flexible Trägerplatte, (5): Piezo-Element. b) Vergrößerung der Bruchstelle mit eingelagertem Benzol-1,4-dithiol, X = Au, H.

3.2 *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Sequenz zur Darstellung von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen

3.2.1 Literaturübersicht zu 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen

3.2.1.1 Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus terminalen Alkinen

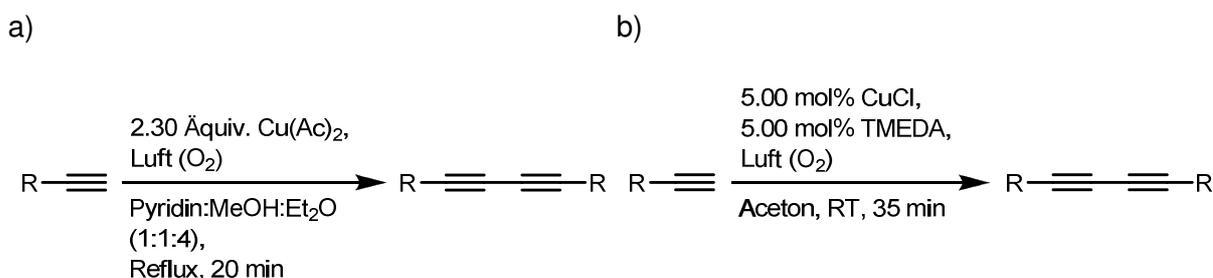
Die erste und für diese Klasse von Reaktionen später namensgebende Umsetzung von terminalen Alkinen zu 1,3-Butadiinen stellt die Veröffentlichung von *C. Glaser* aus dem Jahr 1869 dar, in der zuvor stöchiometrisch isolierte Kupfer(I)-acetylide oxidativ mit Luftsauerstoff zu Butadiinen umgesetzt wurden.⁴²



Schema 15: Erste Acetylenkupplung nach *C. Glaser*.⁴²

Eine wesentliche Verbesserung und größere Popularität erfuhr die zunächst selten verwendete Methode durch die Arbeiten von *Zalkind et al.* Im Jahr 1937, in denen erstmalig *in situ* generierte Kupfer(I)-acetylide gekuppelt und somit einerseits die Arbeit und andererseits das Risiko der Isolierung von Kupfer(I)-acetyliden vermieden werden konnten.⁴³ Eine wichtige Modifikation der Reaktion ergab sich aus den Arbeiten von *Eglinton et al.*, in denen mit der Verwendung eines löslichen Kupfer(II)-Salzes in einem Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und Methanol ein homogenes und sehr effizientes Katalysatorsystem gefunden wurde (Schema 16a).⁴⁴ Mit Hilfe dieser Modifikation konnten nun mittels der *Glaser*-Kupplung auch effizient Ringschlussreaktionen an großen Makrocyclen durchgeführt werden, die auf eine hohe Verdünnung der Reaktionslösung angewiesen sind. Als Nachteil dieser Variante ist jedoch die Notwendigkeit des stöchiometrischen Einsatzes der Kupferverbindungen zu nennen.

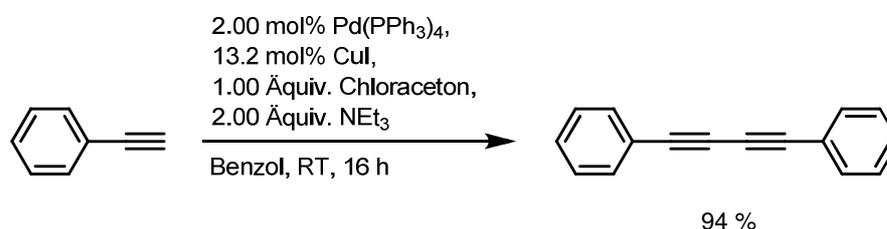
Eine weitere wichtige Variante der *Glaser*-Kupplung stellt die Modifikation nach *A. S. Hay* dar, in der mit einem Kupfer(I)-Komplex mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Ligand ebenfalls ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Katalysatorsystem zum Einsatz kommt.⁴⁵ Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung dieses Komplexes ermöglichte die Umsetzung bislang unreaktiver, terminaler Alkine bei Einsatz geringer Katalysatorbeladungen und hohen Ausbeuten über 90 %.



Schema 16: Varianten der Glaser-Kupplung nach a) *Eglinton et al.* und b) *A. S. Hay*.^{44, 45}

Während die traditionellen Bedingungen der Glaser-Kupplung nach *Eglinton* oder *Hay* jeweils aus einem Kupfer-Salz, einem Amin als Ligand und Base sowie Sauerstoff als Oxidationsmittel bestehen ist heute eine Vielzahl hiervon abweichender Varianten der Kupplung bekannt.

So ist häufig eine Reaktionsführung unter Verwendung eines Palladium(0)-Katalysators mit Kupfer(I) als Co-Katalysator anzutreffen. Der Vorteil dieser Methoden liegt in der größeren Auswahl von möglichen Lösungsmitteln einschließlich weniger polarer Verbindungen wie Dichlormethan, Toluol oder Benzol. Eine frühe Arbeit auf diesem Gebiet stellt die Veröffentlichung von *Rossi et al.* aus dem Jahr 1985 dar (Schema 17).^{46a}

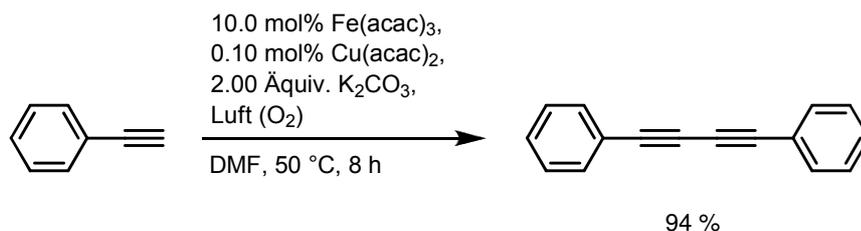


Schema 17: Palladium(0)-Katalysierte Kupplung von terminalen Alkinen nach *Rossi et al.*^{46a}

Als Oxidationsmittel kommen bei Einsatz dieses Katalysatorsystems häufig stöchiometrisch verwendete Additive wie Chloraceton,^{46a} Bromessigsäureethylester,^{46b} Dimethylsulfoxid,^{46c} Iod^{46d} oder diverse Weitere zum Einsatz. Dies ermöglicht einerseits eine Umsetzung sauerstoffempfindlicher Edukte und schützt andererseits die Liganden des Palladiumkatalysators vor Oxidation. Die Verwendung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel ist jedoch ebenfalls möglich und anhand verschiedener Beispiele belegt.^{46e} Da in manchen Fällen jedoch auch ohne expliziten Zusatz eines Oxidationsmittels Umsätze erzielt werden konnten war dessen Notwendigkeit zeitweise umstritten.^{47a} Im Jahr 2005 konnten *Ward et al.* jedoch anhand von Experimenten und theoretischen Berechnungen zeigen, dass erst die Reduktion des Oxidationsmittels die thermodynamische Triebkraft der Umsetzung liefert und somit eine Reaktionsführung ohne ein solches Additiv und unter Wasserstoffentwicklung nur in einem sehr geringen Umfang ablaufen kann.^{47b}

Eine erfolgreiche Umsetzung mit Palladium(0) ohne den Zusatz eines Kupfer-Salzes konnte in verschiedenen Fällen ebenfalls beobachtet werden, jedoch blieben die erhaltenen Ausbeuten trotz erhöhter Reaktionsdauer deutlich hinter den der Pd/Cu-cokatalysierten Variante zurück.^{46b, e, f}

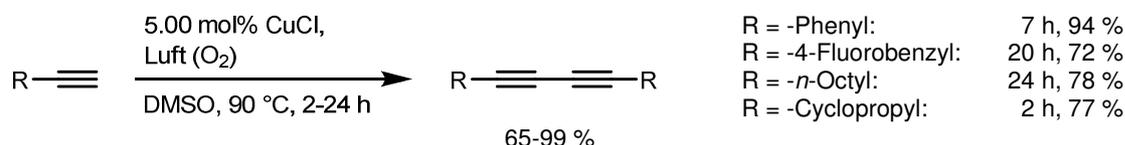
Ein alternatives, außergewöhnlich preiswertes Katalysatorsystem aus Eisen(III)-acetoacetonat und Spuren von Kupfer(II)-acetoacetonat wurde im Jahr 2010 von *Chen et al.* vorgestellt und lieferte ebenfalls sehr gute Ausbeuten im Bereich von 50-94 %.⁴⁸



Schema 18: Eisen(III)-katalysierte Alkin-Dimerisierung nach *Chen et al.*⁴⁸

Der Einfluss von Basen und Liganden auf eine Kupfer(I)-katalysierte, *Hay*-artige Variante der *Glaser*-Kupplung wurde von *Beifuss et al.* im Jahr 2009 untersucht.⁴⁹ Hierbei erwiesen sich Kombinationen des *Hay*-Liganden TMEDA und einer Aminbase wie DBU oder DABCO als ideales Katalysatorsystem für die Umsetzung sowohl aromatisch als auch aliphatisch substituierter, terminaler Alkine. Sogar die Verwendung eines Palladium(II)-Komplexes mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden unter aeroben Bedingungen konnte von *Qian et al.* mit vergleichbaren Ausbeuten demonstriert werden.⁵⁰

Unter geeigneten Bedingungen ist jedoch im Falle ausschließlich Kupfer(II)-katalysierter Varianten auch der vollständige Verzicht auf Base und Ligand möglich, wie die Arbeiten von *Bian et al.* und *Jia et al.* belegen.⁵¹ Im Fall eines Palladium(0)- und Kupfer(I)-katalysierten Verfahrens gelang *Zhang et al.* eine liganden- und aminfreie *Glaser*-artige Kupplung unter Verwendung anorganischer Basen.⁵²



Schema 19: Basen- und ligandenfreie Kupplung von terminalen Alkinen nach *Jia et al.*^{51b}

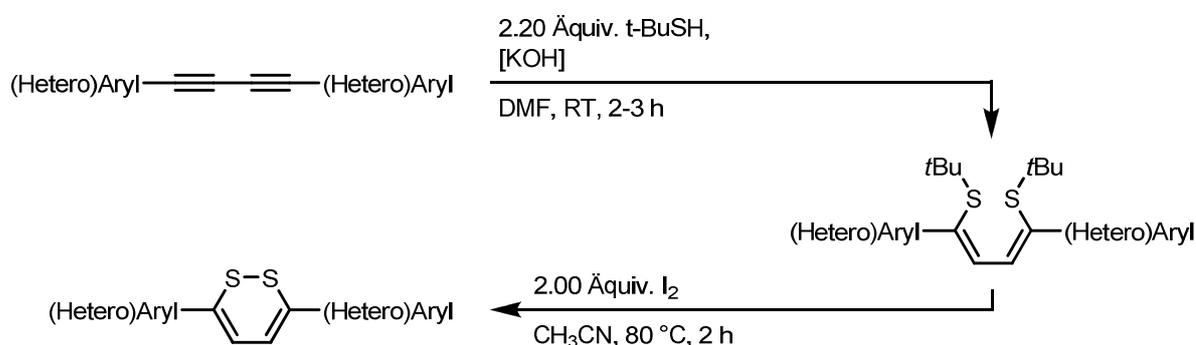
Einen besonderen Einfluss auf die Reaktion zeigt auch die Anwesenheit verschiedener Anionen, welche üblicherweise als Gegenion des Kupfer-Salzes in die Reaktionsmischung eingebracht werden. Im Falle einer Pd(0)/Cu(I)-katalysierten Kupplung konnte von *Müller et al.* eine systematische Ausbeutesteigerung von F⁻ über Cl⁻ und Br⁻ zu I⁻-Ionen festgestellt

werden.^{46f} Diese Beobachtung stimmt mit denen von *Chibale et al.* überein, die eine *Glaser*-artige Kupplung als Nebenreaktion der *Mannich*-Reaktion beobachteten.⁵³ Hierbei ergab sich die vermehrte Bildung des 1,3-Butadiäns in der Reihenfolge $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{OAc}^-$.

3.2.1.2 Anwendungsbereiche von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen

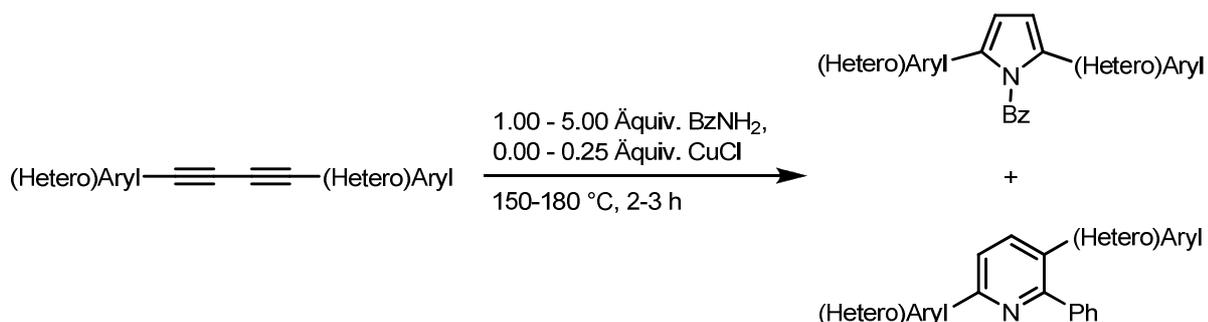
Die bei Weitem häufigste Anwendung von (hetero)aryllisch substituierten 1,3-Butadiänen stellt der Einsatz der Verbindungen als vielseitiges Intermediat bei der Synthese unterschiedlicher Heterocyclen dar. Diese Synthesen beruhen häufig auf der Addition einer Heteroatom-Wasserstoffbindung an eine oder beide Dreifachbindungen und einer anschließenden Cyclisierung, es sind jedoch auch Cycloadditionen bekannt.

Neben der Herstellung der in Abschnitt 3.3.1.1 ausführlich besprochenen Thiophene fanden die Diene im Jahr 1996 mit der Synthese von Dithiinen nach *Schroth et al.* auch bei der Darstellung weiterer schwefelhaltiger Heterocyclen Verwendung.^{54a} Eine mit nur einer isolierten Zwischenstufe deutlich effizientere Synthese wurde bereits ein Jahr später von *Koreeda et al.* vorgestellt (Schema 20).^{54b} In einem vergleichbaren Verfahren wurden von *Block et al.* später neben Dithiinen auch verschiedene 1,2-Diselenine mit 3,6-Substitution auf Basis von Butadiänen zugänglich gemacht.^{54c}



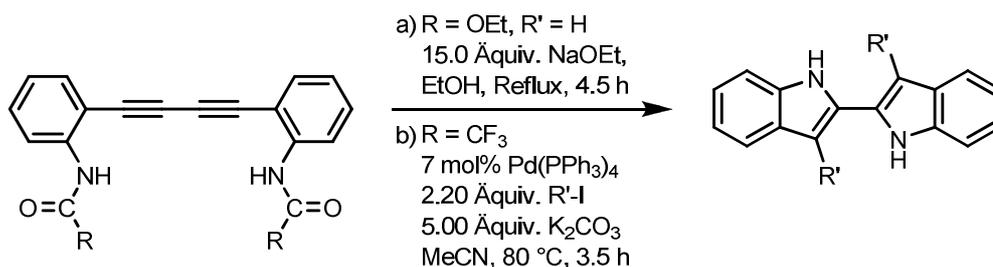
Schema 20: Synthese von 3,6-substituierten 1,2-Dithiinen nach *Koreeda et al.*^{54b}

Auch unterschiedliche Stickstoffheterocyclen konnten auf Basis von 1,3-Butadiänen dargestellt werden. Als zwei der einfachsten Vertreter sind hier vor allem Pyrrole und Pyridine zu nennen, die bereits 1971 von *A. J. Chalk* durch Umsetzung der Butadiene unter Kupfer(I)-katalyse in reinem Benzylamin synthetisiert wurden (Schema 21).^{55a} Durch die Wahl einer geeigneten Katalysatormenge kann hierbei entweder reines Pyrrol oder Pyridin erhalten werden. Eine Methode zur Darstellung von 1*H*-Pyrrolen unter Verwendung von Ammoniak wurde 2008 von *Bertrand et al.* vorgestellt.^{55b}



Schema 21: Pyrrol- oder Pyridinsynthese nach A. J. Chalk.^{55a}

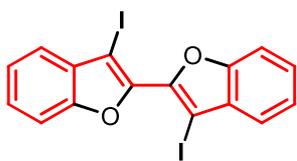
Mit unterschiedlich substituierten Bisindolylen konnten auch bicyclische, stickstoffhaltige Heterocyclen mit potentiell interessanten pharmakologischen Eigenschaften auf Basis von *ortho*-aminosubstituierten 1,4-Diaryl-1,3-butadiinen dargestellt werden. Eine bestechend einfache Syntheseroute über ein Carbamat wurde 1995 von *Ogasawara et al.* vorgestellt (Schema 22a).^{56a} Eine palladiumkatalysierte Variante, die gleichzeitig das Einführen eines weiteren Substituenten in 3-Position der beiden Indole erlaubt, konnte von *Rossi et al.* realisiert werden (Schema 22b).^{56b}



Schema 22: Bisindolyl-Synthesen nach *Ogasawara et al.* und *Rossi et al.*.⁵⁶

Darüber hinaus wurden viele weitere, komplexere Heterocyclen auf Basis von 1,3-Butadiinen erschlossen. Beispiele für eine Iodocyclisierung zu diversen Benzofuranen, ausgehend von 2-Ethoxyethoxy-substituierten Butadiinen, mit Ausbeuten von 51-99 % stellten *Wada et al.* im Jahr 2008 vor (Abbildung 29a).^{57a} Mit der Synthese von verschiedenen 2,5-Diarylsilolen präsentierten *Murakami et al.* eine Ruthenium-katalysierte Methode zur Darstellung von spiroannelierten Metallacyclen, in der die gewünschten Verbindungen durch zweifache Hydrosilylierung des Butadiins mit 25-78 % erhalten werden konnten (Abbildung 29b).^{57b} Im Jahr 2009 veröffentlichten *Liu et al.* eine Methode zur Umsetzung von Benzinzirconocenen mit 1,3-Butadiinen und Carbamoyl-Cyaniden zu den in Abbildung 29c anhand eines Beispiel dargestellten Indeno[2,1-b]pyrrolen (Abbildung 29c).^{57c} Eine Besonderheit dieser Drei-Komponenten-Ein-Topf-Synthese ist die Aktivierung einer CH-Bindung in *ortho*-Position des Phenylringes, durch die dieser ehemals freie Substituent in die heterocyclische Mehr-ringstruktur integriert wird.

a) 3-Iodbenzo[b]furane



b) 2,5-Diarylsilole



c) Indeno[2,1-b]pyrrole

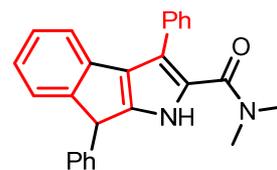
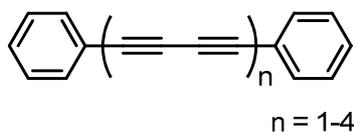


Abbildung 29: Beispiele für komplexere Hetero- oder Metallacyclensynthesen aus 1,3-Butadienen nach a) *Wada et al.*, b) *Murakami et al.* und c) *Liu et al.*.^{57a-c} Die Atome des ehemaligen 1,3-Butadiens wurden jeweils rot markiert.

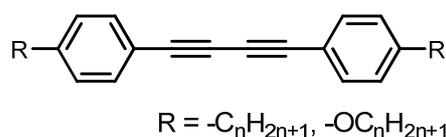
Neben der Verwendung als Intermediat in der Synthese von heterocyclischen Verbindungen sind auch einige technische Anwendungen von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadienen bekannt. Hierbei stellen der Einsatz und die Erforschung der Verbindungen als Flüssigkristalle mit teils nichtlinearen optischen Eigenschaften die häufigste Form der Verwendung dar.

Einige einfache, symmetrisch substituierte 1,3-Butadiene wurden von *Tykwinski et al.* sowie *Watanabe et al.* vorgestellt (Abbildung 30a und b).^{58a-b} Im Experiment zeigten diese stabförmigen Moleküle die Ausbildung nematischer Phasen mit einer parallelen Anordnung der einzelnen Moleküle sowie eine starke Doppelbrechung und nichtlineare optische Eigenschaften. Die von den Arbeitsgruppen um *Malthete et al.* und *Marks et al.* untersuchten Donor-Akzeptor-substituierten 1,4-Diaryl-1,3-butadiene (Abbildung 30c) weisen besonders hohe Polaritäten auf und zeigten in Folge dessen starke nichtlineare optische Eigenschaften.^{58c-d} Durch den Einsatz chiraler Substituenten konnten *Fujiwara et al.* die Moleküle mit ferroelektrischen Eigenschaften versehen, die insbesondere für schnelle Anzeigeelemente von besonderer Bedeutung sind (Abbildung 30d).^{58e}

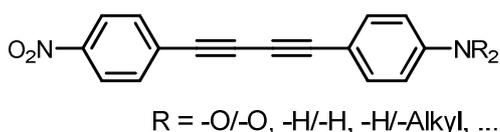
a)



b)



c)



d)

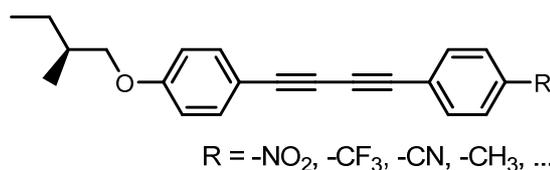


Abbildung 30: 1,3-Butadiene als mögliche Materialien für Flüssigkristalle.^{58a-e}

Des Weiteren konnten die in Abbildung 31a dargestellten 1,4-Di(pyridyl)-substituierten 1,3-Butadiene von *Rodriguez et al.* als metallartige Leiter bzw. Halbleiter auf Basis von

organischen charge-transfer-Salzen etabliert werden.⁵⁹ Auch einige bioaktive Derivate wie 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (Abbildung 30a, $n = 1$) und die in Abbildung 31b dargestellten, von *Kobayashi et al.* isolierten und untersuchten Substanzen sind bekannt und zeigten eine letale Wirkung gegen unterschiedliche Nematoden.⁶⁰

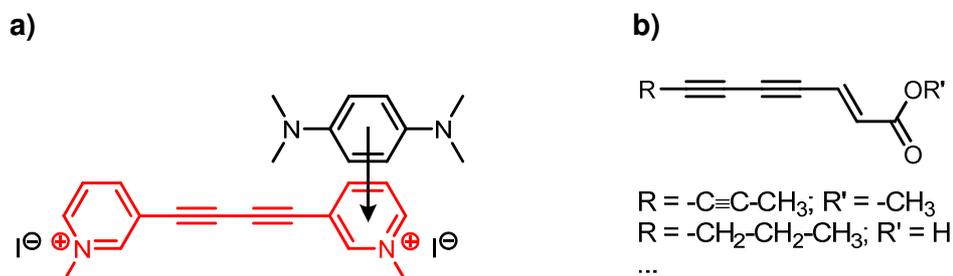
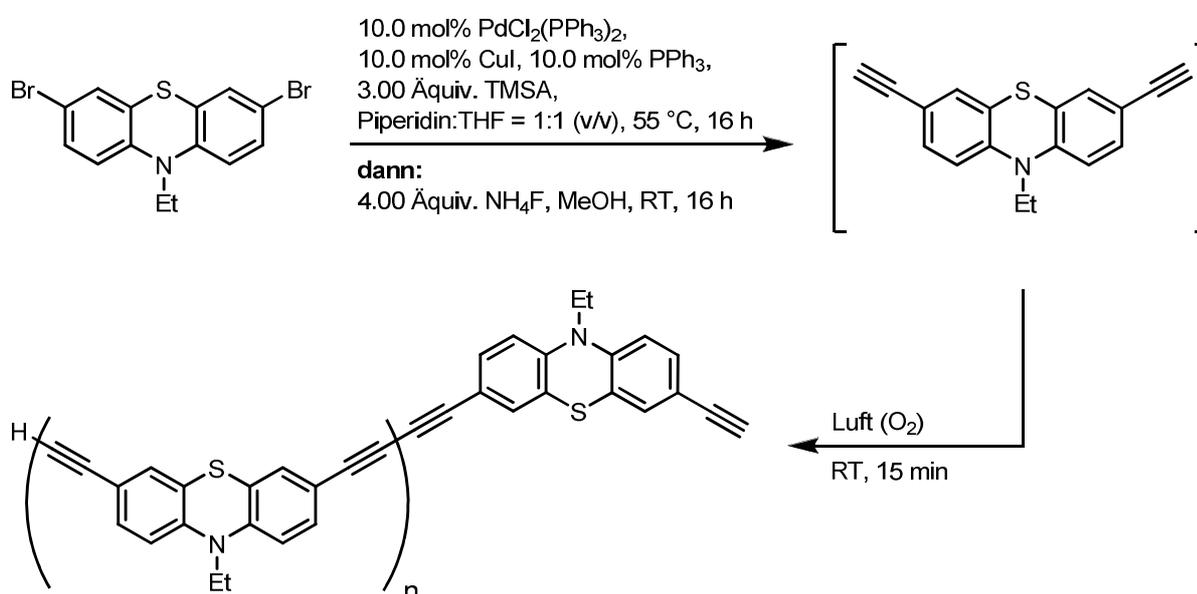


Abbildung 31: Beispiele für einen organischen Leiter und Nematizide auf Basis von 1,3-Butadienen.⁵⁹

3.2.2 Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadienen aus (Hetero)Aryliodiden

Ausgangspunkt für das vorliegende Projekt war die im Rahmen vorangegangener Arbeiten beobachtete, nahezu ausschließliche Bildung von Di- und Oligophenothiazin-Einheiten bei der versuchten Ein-Topf-Synthese eines Diethinyl-Phenothiazins (Schema 23).

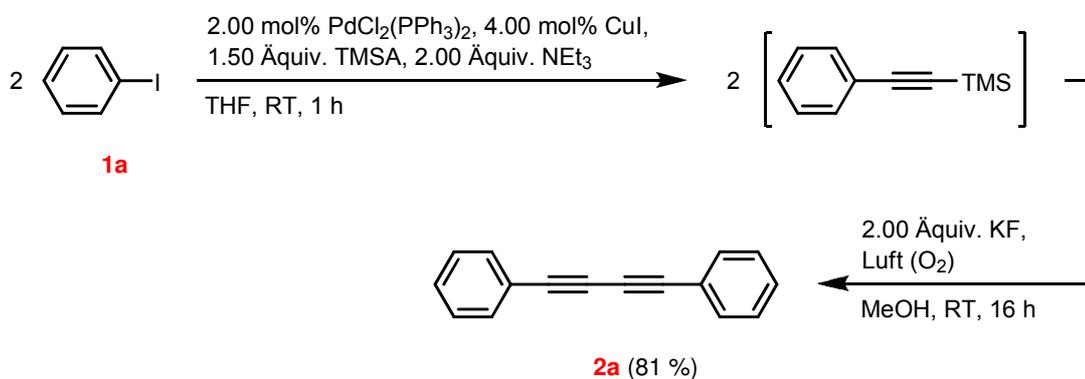


Schema 23: Die *Glaser*-Kupplung als Nebenreaktion bei der Synthese des 10-Ethyl-3,7-diethinyl-10H-phenothiazins.

Als Ursache hierfür wurde die sofortige Umsetzung des entstehenden Dialkins in einer *Glaser*-Kupplung bei Kontakt der Reaktionsmischung mit der Raumluft angenommen, da das

angestrebte Dialkin unter Schutzgasatmosphäre zunächst in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte.

Da die hier als Nebenreaktion auftretende Sequenz aus *Sonogashira*-Kupplung, Entschützung und *Glaser*-Kupplung einen schnellen und direkten Zugang zu symmetrischen 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen versprach sollte diese synthetisch nutzbar gemacht werden. In einem ersten Versuch wurde Iodbenzol (**1a**) unter üblichen *Sonogashira*-Bedingungen mit TMSA umgesetzt, das entstehende TMS-geschützte Alkin mit Kaliumfluorid entschützt und das so intermediär erzeugte Phenylacetylen einer oxidativen Dimerisierung an der Raumluft unterworfen (Schema 24).



Schema 24: Erster Versuch zur Ein-Topf-Synthese von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (**2a**) aus Iodbenzol (**1a**).

Das gewünschte Butadiin **2a** konnte in einer guten Ausbeute von 81 % erhalten werden (Tabelle 2, Eintrag 1). Um die für die Entschützung und gleichzeitige oxidative Kupplung benötigte Reaktionszeit zu verringern wurde die Temperatur in diesem Schritt versuchsweise auf 60 °C angehoben. Erwartungsgemäß wurde die Umsetzung des intermediär gebildeten Trimethyl(phenylethynyl)silans deutlich beschleunigt, allerdings konnte das gewünschte Produkt **2a** lediglich in einer Ausbeute von 20 % isoliert werden (Tabelle 2, Eintrag 2). Eine mögliche Erklärung für die vermehrte Bildung von Nebenprodukten stellt die Bildung von hochmolekularen Verbindungen durch Polymerisation oder Cyclotrimerisierung des intermediär gebildeten Alkins dar. Diese Reaktionen wurden bereits mehrfach beschrieben⁶¹ und auch mechanistisch untersucht,^{61d} wobei identische oder vergleichbare Katalysatorsysteme aus Palladium- und Kupferspezies zum Einsatz kamen.

Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0 °C lieferte wie erhofft eine geringfügig höhere Ausbeute des Butadiins **2a** von 85 % (Tabelle 2, Eintrag 3), wobei ein vollständiger Umsatz des intermediär gebildeten freien Alkins jedoch erst nach mehreren Tagen erreicht wurde. Die Verwendung von Natriumhydroxid als Entschützensreagenz war ebenfalls möglich, führte jedoch zu einer geringeren Ausbeute von 65 % (Tabelle 2, Eintrag 4). Auch

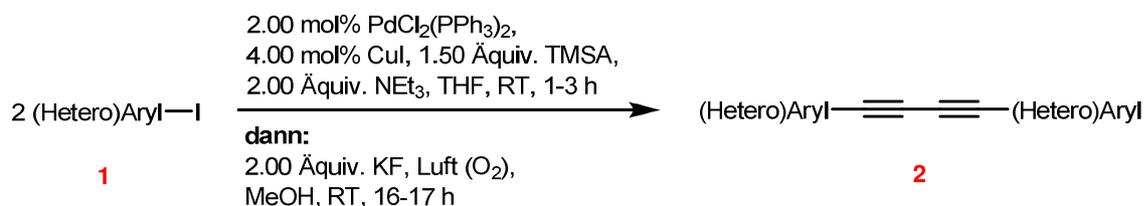
unter Ausschluss von Luftsauerstoff konnte die Bildung des Butadiins **2a** beobachtet werden, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß (Tabelle 2, Eintrag 5).

Tabelle 2: Versuche zur Optimierung der Entschützung und *Glaser*-Kupplung in der Ein-Topf-Synthese des Butadiins **2a**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen ^[a]	Reaktionsdauer	Ausbeute ^[b]
		[h]	[%]
1	2.00 Äquiv. KF, MeOH, Luft (O ₂), RT	16	81
2	2.00 Äquiv. KF, MeOH, Luft (O ₂), 60 °C	2	20
3	2.00 Äquiv. KF, MeOH, Luft (O ₂), 0 °C	72	85
4	2.00 Äquiv. NaOH , MeOH, Luft (O ₂), RT	16	65
5	2.00 Äquiv. KF, MeOH, keine Luft (O₂) , RT	16	20

[a]: Alle Reaktionen wurden ausgehend von 2.00 mmol Iodbenzol (**1a**) durchgeführt. Im ersten Reaktionsschritt wurden 2.00 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 4.00 mol% CuI, 1.50 Äquiv. TMSA und 2.00 Äquiv. NEt₃ sowie 10.0 mL trockenes und mit N₂ entgastes THF verwendet. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang unter Luftausschluss bei RT gerührt. Die Bedingungen im zweiten Reaktionsschritt sind angegeben. [b]: Isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie.

Sämtliche Versuche zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit während der Entschützung und *Glaser*-Kupplung hatten somit nicht den gewünschten Effekt oder führten sogar zur vermehrten Bildung von unbekanntem Nebenprodukten. Daher wurden die ursprünglich gewählten, milden Reaktionsbedingungen beibehalten (vgl. Schema 25) und die Bandbreite der in der Sequenz tolerierten (Hetero)Aryliodide **1** untersucht (Tabelle 3).



Schema 25: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung der (Hetero)Aryliodide **1** zu den korrespondierenden Butadiinen **2** in der *Sonogashira*-Entschützung-*Glaser*-Sequenz.

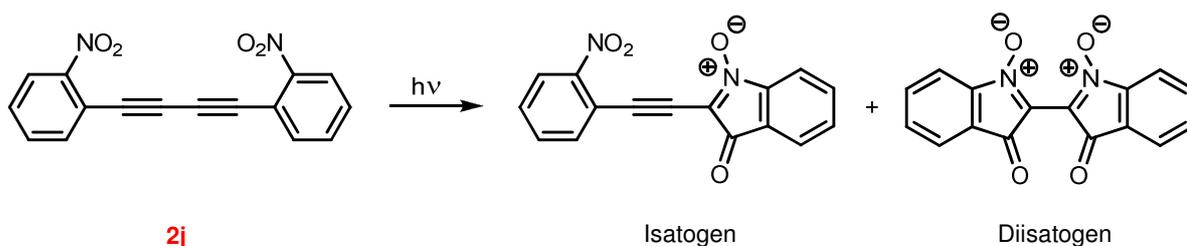
Neben elektroneutralen (Hetero)Aryliodiden (Tabelle 3, Einträge 1 und 13) konnten sowohl elektronenreiche (Tabelle 3, Einträge 2 und 11) als auch elektronenarme Edukte (Tabelle 3, Einträge 4-10 und 14-16) in mittleren bis guten Ausbeuten zu den korrespondierenden Butadiinen umgesetzt werden. Hierbei ist keine klare Abhängigkeit der isolierten Ausbeute von den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten (Hetero)Aryliodide erkennbar.

Substituenten am Arylsystem in *ortho*- (Tabelle 3, Einträge 10 und 11), *meta*- (Tabelle 3, Einträge 8 und 9) und *para*- (Tabelle 3, Einträge 2-7) Position zum Iod-Substituenten werden grundsätzlich toleriert. Allerdings erwiesen sich einige der *para*-substituierten Verbindungen wie **2b**, **2c** und **2f** als praktisch unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Der

Vergleich mit isomeren Verbindungen wie dem Butadiin **2h** zeigt, dass mit der deutlich besseren Löslichkeit dieser Verbindung auch eine signifikante Steigerung der isolierten Ausbeute einhergeht.

Neben den erwähnten Iodbenzol-Derivaten ließen sich auch verschiedene fünf- und sechsgliedrige Heteroaryliodide wie das 2-Iodthiophen (**1l**) oder die Iodpyridine **1m**, **1n** und **1o** problemlos in die entsprechenden Butadiine (Tabelle 3, Einträge 13-16) überführen.

Bei der Isolierung und späteren Lagerung der Verbindung **2j** (Tabelle 3, Eintrag 10) fiel die langsame Umwandlung der Substanz unter Lichteinfluss und bei Sauerstoffkontakt in einen dunkelrot gefärbten Feststoff auf, was im Falle der isomeren Verbindung **2i** (Tabelle 3, Eintrag 9) nicht beobachtet werden konnte. Möglicherweise handelt es sich bei der gebildeten Substanz um ein Isatogen oder Diisatogen (Schema 26), da letzteres bekanntermaßen eine tiefrote Farbe aufweist und unter vergleichbaren Bedingungen gebildet werden kann.⁶²



Schema 26: Mögliche photoinduzierte Cyclisierung des Butadiins **2j** zum Isatogen oder Diisatogen.

Im Falle der Umsetzung des 2-Iodbiphenyls (**1q**) (Tabelle 3, Eintrag 12) konnte dünnenschichtchromatographisch zwar in jedem Reaktionsschritt eine Umsetzung beobachtet werden, allerdings war das gebildete Produkt säulenchromatographisch nicht von dem noch teilweise vorhandenen Edukt zu trennen.

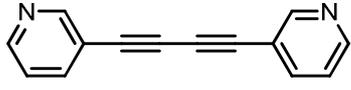
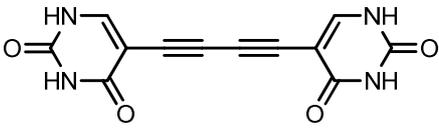
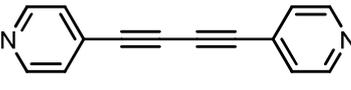
Bei der versuchten Umsetzung der Verbindungen **1p** und **1r** (Tabelle 3, Einträge 3 und 17) konnte jeweils kein Produkt identifiziert werden. Im Fall des 1-Brom-4-iodbenzols (**1p**) könnte die konkurrierende *Sonogashira*-Kupplung an der bromierten Position eine wesentliche Ursache für das Scheitern der Umsetzung sein.

Tabelle 3: Erhaltene Ausbeuten der Butadiine **2**.

Eintrag	Butadiin 2 (Ausbeute [%]) ^[a]	Eintrag	Butadiin 2 (Ausbeute [%]) ^[a]
1	 2a (81 %)	9	 2h (67 %)
2	 2b (73 %)	10	 2i (60 %)
3	 n. i. ^[b]	11	 2j (51 %)
4	 2c (51 %)	12	 2k (93 %)
5	 2d (89 %)	13	 n. i. ^[b]
6	 2e (71 %)	14	 2l (71 %)
7	 2f (56 %)	15	 2m (61 %)
8	 2g (70 %)		

[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid. [b]: Die Substanz konnte nicht isoliert werden.

Tabelle 3 (Fortsetzung): Erhaltene Ausbeuten der Butadiine **2**.

Eintrag	Butadiin 2 (Ausbeute [%]) ^[a]	Eintrag	Butadiin 2 (Ausbeute [%]) ^[a]
16	 2n (72 %)	18	 n. i. ^[b]
17	 2o (68 %)		

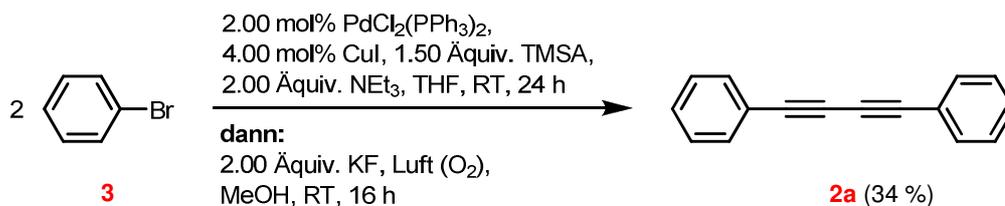
[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid. [b]: Die Substanz konnte nicht isoliert werden.

Die Identität aller vorgestellten Butadiine wurde mittels Massenspektrometrie überprüft. Mit Ausnahme der schwerlöslichen Verbindungen **2c** und **2f** konnten von allen Verbindungen verwertbare NMR-Spektren erhalten werden. Korrekte Elementaranalysen sowie IR-Spektren wurden von allen Substanzen mit Ausnahme der Dinitro-Verbindung **2i** erhalten.

3.2.3 Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus (Hetero)Arylbromiden

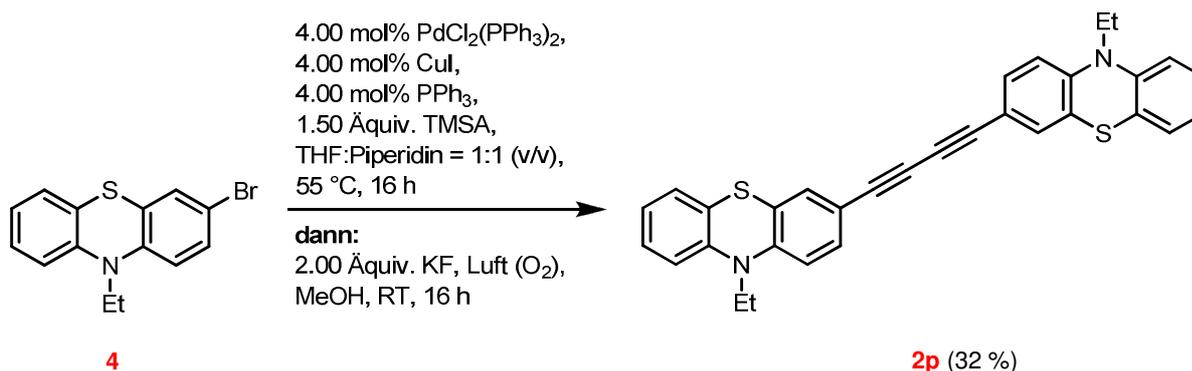
Nachdem nun eine Vielzahl verschiedener (Hetero)Aryliodide **1** erfolgreich zu den korrespondierenden Butadiinen umgesetzt werden konnte sollten in der Folge auch einige (Hetero)Arylbromide nach einem vergleichbaren Verfahren zur Reaktion gebracht werden. Der Vorteil läge hierbei in der höheren Vielfalt der kommerziell erhältlichen Bromaromaten sowie dem im Vergleich zu entsprechenden Iodaromaten geringeren Preis. Auch sind bromierte Verbindungen oft deutlich einfacher zugänglich.

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die einleitende *Sonogashira*-Kupplung von Brombenzol mit TMSA unter Verwendung des in Schema 25 genannten Katalysatorsystems auch bei Erhöhung der Reaktionsdauer, Steigerung der Reaktionstemperatur und dem Einsatz eines sehr großen Überschusses des Acetylens nicht zum vollständigen Umsatz getrieben werden kann. Daher stellt dieser Reaktionsschritt vermutlich den limitierenden Faktor und Grund für die geringe erzielte Ausbeute der in Schema 27 dargestellten Umsetzung dar.



Schema 27: Umsetzung von Brombenzol (**3**) unter modifizierten Bedingungen in der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Sequenz.

Neben den bereits vorgestellten (Hetero)Arylhalogeniden, die allesamt eher einfache carbo- oder heterocyclische Systeme darstellen, sollte mit dem Phenothiazin auch ein ausgedehnter Heterocyclus mit interessanten elektrochemischen Eigenschaften mit Hilfe der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Sequenz zu einem Butadiin umgesetzt werden. Da das Phenothiazin **4** unter den bislang verwendeten Reaktionsbedingungen zur *Sonogashira*-Kupplung von (Hetero)Aryliodiden bekanntermaßen keine vollständige Umsetzung zeigt wurde auf ein in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Kupplung des von bromierten Phenothiazinen angewendetes Protokoll zurückgegriffen (Schema 28).⁶³



Schema 28: *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Sequenz unter modifizierten Bedingungen für bromierte Phenothiazine.

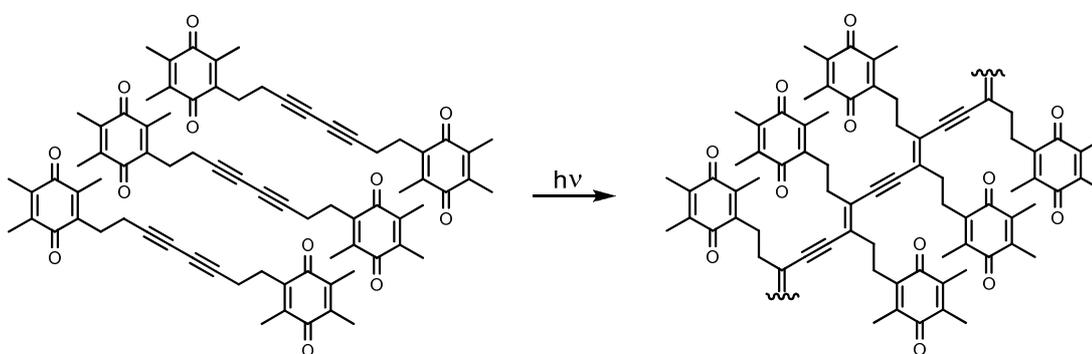
Die angestrebte Verbindung **2p** konnte mit einer Ausbeute von 32 % erhalten werden, wobei die tatsächlich entstandene Ausbeute deutlich höher liegt da Teile der schwerlöslichen Substanz durch die schlechte Chromatographierbarkeit nicht rein erhalten werden konnten. Die erfolgreiche Umsetzung zeigt die Verwendbarkeit von alternativen Basen sowie von oxidationsempfindlichen Substraten auf. Die vermutete Struktur wurde mittels Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie sowie einer korrekten Elementaranalyse bestätigt.

3.2.4 Charakterisierung der 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiine

Bei den dargestellten Butadiinen **2** handelt es sich mit Ausnahme der Nitroverbindung **2j** und des Phenothiazin-Derivates **2p** um nahezu farblose Feststoffe. Durch die stabförmige Struktur der Moleküle können diese leicht dicht gepackte, geordnete Kristalle mit starken

intermolekularen Wechselwirkungen ausbilden, was oftmals in hohen Schmelzpunkten und geringer Löslichkeit resultiert.

Im Fall des acetylphenyl-substituierten Derivates **2g** konnte eine starke Blaufärbung der ursprünglich blassgelben Substanz innerhalb weniger Minuten unter Lichteinwirkung beobachtet werden. Durch erneutes Lösen der Substanz in THF und anschließende Filtration unter Ausschluss von Licht konnte der unlösliche, tiefblau verfärbte Anteil entfernt und die restliche, unveränderte Substanz zurückgewonnen werden. Im Filter blieb eine schwarzblaue Substanz mit starkem, metallischem Glanz zurück. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung stellt die lichtinduzierte Polymerisation des Butadiins dar, wie sie im Fall vergleichbarer Verbindungen von *Skipinski et al.* beschrieben wurde.⁶⁴ Ein Beispiel hierfür ist in Schema 29 dargestellt.



Schema 29: Topochemische Polymerisation nach *Skipinski et al.*

Die vorgestellten 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiene **2** wurden, mit Ausnahme der schwerlöslichen Verbindungen **2c**, **2f** und **2p**, mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. Die Spektren unterstützen allesamt die vermuteten Strukturen und stimmen gut mit teilweise vorhandenen Literaturdaten überein. Da es sich bei den vorgestellten Substanzen **2** ausnahmslos um spiegelsymmetrische Moleküle mit dementsprechend halbiertem Signalsatz handelt ergibt sich für das gemeinsame Strukturelement der Butadiene der in Abbildung 32 dargestellte, vereinfachte Lokantensatz.

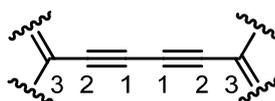


Abbildung 32: Lokantensatz der 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiene **2**.

Allen untersuchten Verbindungen gemein sind lediglich die charakteristischen Signale der quaternären Methin-Kohlenstoffkerne C¹ und C² im ¹³C-NMR-Spektrum, die jeweils im Bereich zwischen δ 73.0 bis 82.0 zu finden sind.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der fluorierten Verbindungen **2d** und **2e** weisen wie erwartet mehrere Multipletts auf, die durch die Fluor-Kohlenstoff-Kopplung erklärt werden können. Die Kopplung ist bei einem Abstand zwischen einem Fluorkern und dem jeweiligen Kohlenstoffkern von einer bis zu vier Bindungen mit abnehmenden Kopplungskonstanten zu erkennen. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J = 251.7\text{ Hz}$, $^2J = 22.2\text{ Hz}$, $^3J = 8.6\text{ Hz}$ und $^4J = 3.6\text{ Hz}$ im Fall der Verbindung **2d** und $^1J = 272.3\text{ Hz}$ (Multiplett D), $^2J = 32.9\text{ Hz}$ (Multiplett A), $^3J = 3.7\text{ Hz}$ (Multiplett B) und $^4J = 1.2\text{ Hz}$ (Multiplett C) bei der Verbindung **2e** (Abbildung 33). Im Fall des Multipletts C sind aufgrund der begrenzten Auflösung des Spektrums nur die inneren Peaks des Quartetts erkennbar.

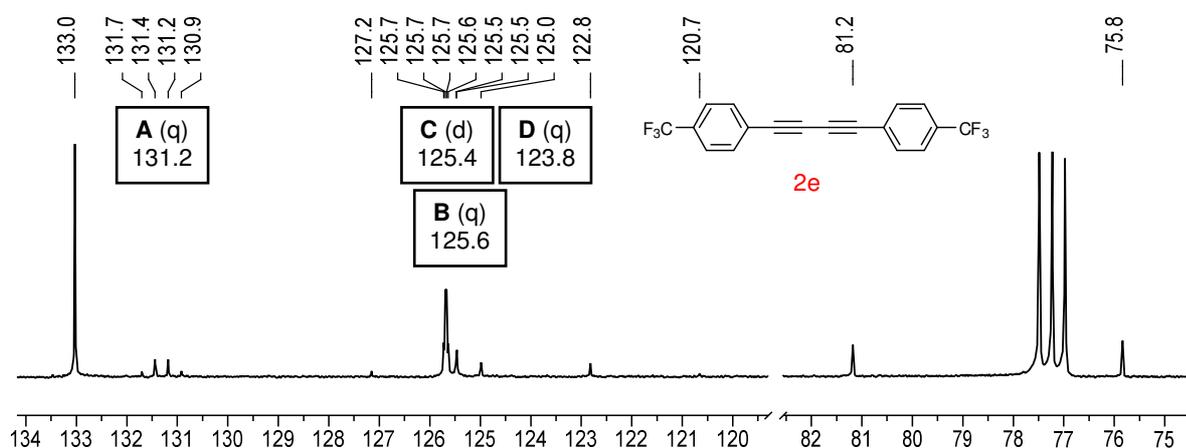


Abbildung 33: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2e** (125 MHz, CDCl_3 , 296 K).

Weiterhin wurden von allen Verbindungen Massenspektren angefertigt. Im Falle der Verbindung **2j** wurde ein MALDI-Massenspektrum aufgezeichnet, da alle übrigen Methoden keine verwertbaren Daten lieferten. Alle weiteren Butadiene **2** konnten durch EI^+ -Massenspektren im Direkteinlass-Verfahren vermessen werden. In allen Verbindungen ist der Molekülpeak gleichzeitig auch der Basispeak. Die am häufigsten beobachtete Fragmentierung ist die symmetrische Spaltung der zentralen Butadieneinheit (Abbildung 34, fr1).

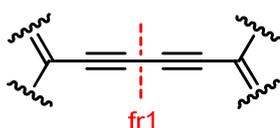


Abbildung 34: Typische Fragmentierung der 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiene **2** im EI^+ -Massenspektrum.

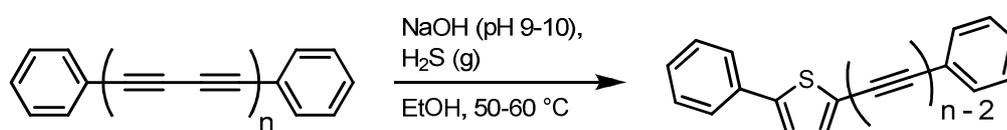
Im Fall der Verbindung **2p** ist über die in Abbildung 34 dargestellte Fragmentierung hinaus mit gleicher Intensität noch die für Phenothiazine typische α -Spaltung der Ethylkette an einer oder beiden Phenothiazin-Einheiten zu erkennen.

3.3 Sonogashira-Entschützungs-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen

3.3.1 Literaturübersicht 2,5-Di(hetero)arylthiophene

3.3.1.1 Synthese von Thiophenen aus 1,3-Butadiinen

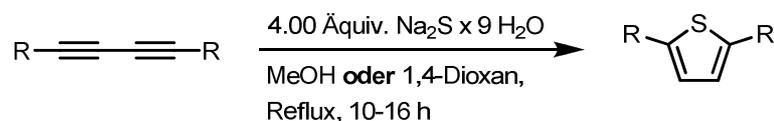
Die erste Synthese von 2,5-substituierten Thiophen-Derivaten aus 1,3-Butadiinen wird in den Arbeiten von *Schulte et al.* aus dem Jahr 1960 vorgestellt.^{65a} Die Umsetzung verschiedener Diphenyl-Polyine mit Schwefelwasserstoff unter leicht basischen Bedingungen lieferte 2,5-substituierte Thiophene in Ausbeuten zwischen 60 % und 80 % (Schema 30).



Schema 30: Thiophen-Synthese nach *Schulte et al.*, $n = 2$ bis 4 .^{65a}

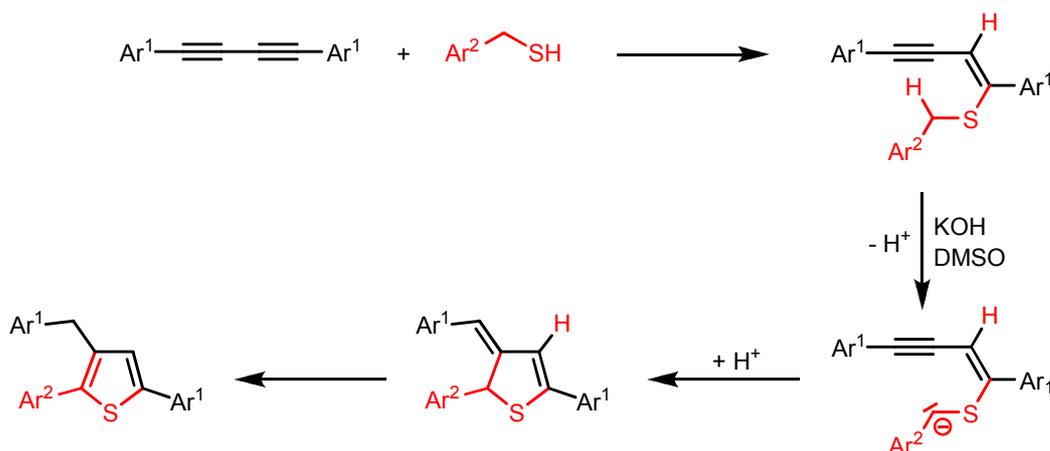
In den folgenden Jahren konnte die Synthese auf aliphatisch oder heteroaromatisch substituierte Butadiene und eine Vielzahl weiterer Schwefelquellen wie Ammoniumsulfid, Natriumsulfid, Cystein oder Glutathion erweitert werden.^{65b-c} Auch die Verwendung von Natriumethanolat als alternative Base im Falle weniger reaktiver 1,3-Butadiene wurde von *Schulte et al.* vorgestellt.

Kurz darauf wurde die Thematik von *Kagan et al.* aufgegriffen und das Verfahren weiter optimiert. Die wesentlichsten Änderungen stellen hierbei der Verzicht auf eine Base und die Verwendung eines cyclischen Ethers als Lösungsmittel dar (Schema 31).⁶⁶



Schema 31: Basenfreie Thiophen-Synthese nach *Kagan et al.*.

Eine Synthese für 2,3,5-substituierte Thiophen-Derivate aus 1,3-Butadiinen wurde im Jahr 1994 von *Freeman et al.* vorgestellt.⁶⁷ Im Gegensatz zu den Synthesen von 2,5-substituierten Thiophenen wird in diesem Fall ein aromatisches Thiol der Struktur $\text{Ar-CH}_2\text{-SH}$ verwendet, welches neben seiner Funktion als Schwefelquelle auch einen weiteren aromatischen Substituenten in das System einführt. Ein von *Freeman et al.* postulierter Vorschlag für einen möglichen mechanistischen Verlauf der Reaktion ist in Schema 32 dargestellt.



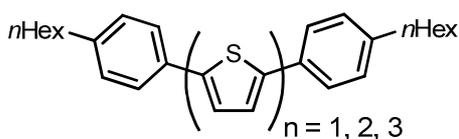
Schema 32: Von *Freeman et al.* vorgeschlagener Mechanismus für die Synthese von 2,3,5-substituierten Thiophen-Derivaten aus 1,3-Butadiinen.⁶⁷

Während bei der Addition von Schwefelwasserstoff an ein 1,3-Butadiin stets ein leicht deprotonierbares Thiol erhalten wird ist diese Position bei Verwendung eines Thiols als Edukt durch den aromatischen Rest $\text{Ar}_2\text{-CH}_2\text{-}$ blockiert (Schema 32, oben rechts). Um dennoch Thiophene erhalten zu können muss in diesem Fall die Methyleneinheit des Thiols mittels einer starken Base wie Natriumethanolat in Ethanol oder Natriumhydroxid in DMSO deprotoniert und so in ein resonanzstabilisiertes Carbanion übergeführt werden (Schema 32, unten rechts), welches nun durch einen nucleophilen Angriff an dem verbliebenen Alkin die Cyclisierung zu einem Thiophen einleiten kann (Schema 32, unten mitte und links).

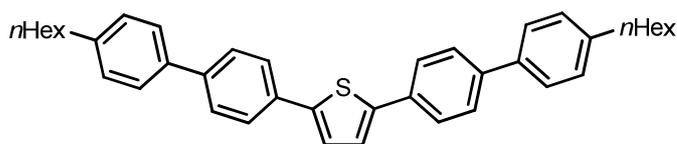
3.3.1.2 Anwendungsbereiche der 2,5-Di(hetero)arylthiophene

Einfache 2,5-Di(hetero)arylthiophene werden heute aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften vorwiegend als mögliche Materialien im Bereich der organischen Elektronik untersucht. Wichtige Aspekte stellen hierbei ihre Halbleitereigenschaften, die häufig gute Ladungsträgermobilität, eine vergleichsweise hohe Stabilität der Moleküle und ihre einfache Synthese dar.

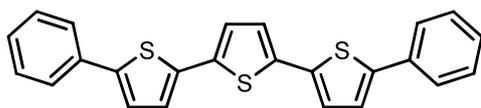
Verschiedene, oft tri- bis pentacyclische Derivate aus Thiophen- und Phenyleinheiten in unterschiedlicher Verknüpfung finden als Halbleiter in organischen p-Kanal-Feldeffekttransistoren (OFETs) Anwendung. Einige sowohl durch Verdampfen als auch durch spin-coating aus Lösungen prozessierbare Materialien mit hohen Ladungsträgermobilitäten sowie guten Selbstorganisationseigenschaften wurden von *Mushrush et al.* im Jahr 2003 vorgestellt (Abbildung 35a und b).⁶⁸ Ähnliche Moleküle mit gut stabilisierten HOMOs und Energieniveaus unterhalb von -5.0 eV gegenüber dem Vakuumniveau sowie einem damit korrelierten, hohen Ein-/Aus-Verhältnis des Stromflusses wurden von *Hong et al.* untersucht (Abbildung 35c und d).⁶⁹

a) „dH-P(T)_nP“

b) „dH-PPTPP“



c) „PTTTP“



d) „PTPTP“

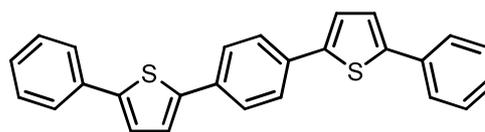
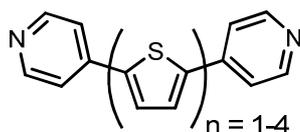


Abbildung 35: Beispiele für vielversprechende p-Kanal OFET-Materialien nach *Mushrush et al.* (a, b) sowie *Hong et al.* (c, d).^{68, 69}

Die nichtlinear optischen Eigenschaften einiger 2,5-Di(hetero)arylthiophene ermöglichen in Kombination mit der bereitwilligen Ausbildung geordneter Strukturen und einer hohen Photostabilität den Einsatz der Verbindungen als effiziente Farbstoffe in organischen Laserdioden, wie *Nakajima et al.* am Beispiel der in Abbildung 36a dargestellten Verbindungen zeigen konnten.⁷⁰ Weitere Beispiele hierfür stellen die den in Abbildung 35a, b und d dargestellten Verbindungen eng verwandten Substanzen „PTP“, „PPTPP“ und „PTPTP“ dar, die von *Yanagi et al.* ebenfalls erfolgreich zur Erzeugung von polarisiertem Licht genutzt wurden.⁷¹

Eine weitere Verwendung der in Abbildung 36a gezeigten, pyridyl-substituierten Oligothiophene stellt ihr Einsatz als molekulare Drähte in mehrkernigen Metallkomplexen dar, in denen die Thiophen-Derivate als elektronisch leitfähige Liganden zwischen zwei Metallzentren fungieren (Abbildung 36b).⁷² Die von *Hock et al.* untersuchten Komplexe weisen ferromagnetische und nichtlineare optische Eigenschaften auf, was sie als potentielle Materialien in molekularelektronischen Anwendungen interessant macht.

a)



b)

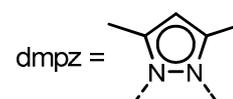
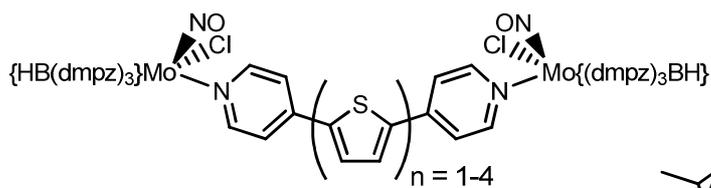
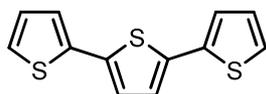


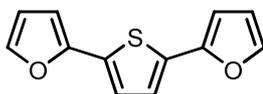
Abbildung 36: a) Effiziente Laser-Farbstoffe nach *Yanagi et al.*⁷¹ b) Mehrkernige Molybdän-Komplexe nach *Hock et al.*⁷²

Darüber hinaus wurden α -Terthiophen und verschiedene verwandte 2,5-Di(hetero)arylthiophene auch in vielen Fällen erfolgreich als Fungizide oder Nematizide eingesetzt, wobei die Wirksamkeit einiger Substanzen unter Einfluss von kurzwelligem Licht (< 400 nm) eine deutliche Steigerung zeigte.⁷³

a) „T3“



b)



c)

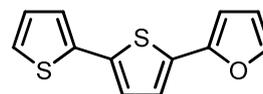
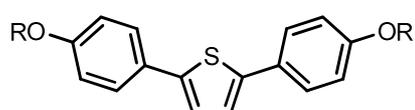


Abbildung 37: Fungizide und nematizide Thiophenderivate.⁷³

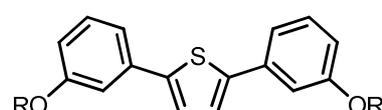
In der Literatur finden sich weiterhin einige Beispiele für verschiedene 2,5-Di(hetero)arylthiophene, die eine inhibitorische Wirkung auf Enzyme besitzen, welche an der Entstehung oder Propagation bekannter Krankheitsbilder beteiligt sind. Meist handelt es sich hierbei um amino- oder hydroxy-substituierte Derivate. In den Arbeiten von *Chandra et al.* wurden die in Abbildung 38a dargestellten Derivate zur Markierung von β -Amyloid-Plaques im Gehirn eingesetzt, welche bei der Diagnose der Alzheimerkrankheit eine wichtige Rolle spielen.⁷⁴ Die entsprechenden, in 3-Position substituierten Derivate (Abbildung 38b) konnten von *Bey et al.* erfolgreich als potente Inhibitoren der 7β -Hydroxysteroid-Dehydrogenase Typ 1 (17β -HSD1) eingesetzt werden, welche für die Reduktion von Estron zum potentesten weiblichen Sexualhormon Estradiol verantwortlich ist.⁷⁵ Diese Eigenschaft kann in der Therapie von Mammakarzinomen eingesetzt werden, da Estradiol unter Anderem das Wachstum von Tumorzellen in der weiblichen Brust stimuliert.

a)



R = H, Me

b)

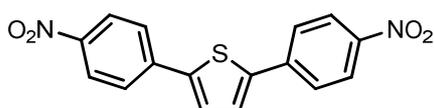


R = H, Me

Abbildung 38: Derivate zur Diagnose und Therapie der Alzheimerkrankheit und Mammakarzinomen.⁷⁵

Die in Abbildung 39 vorgestellten nitro- oder aminosubstituierten Derivate wurden von *Lopez et al.* als potentielle Inhibitoren des NS5A-Proteins geschützt, welches vom Hepatitis C-Virus kodiert wird und als zentraler Bestandteil bei dessen Reproduktion fungiert.⁷⁶

a)



b)

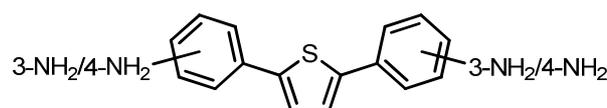
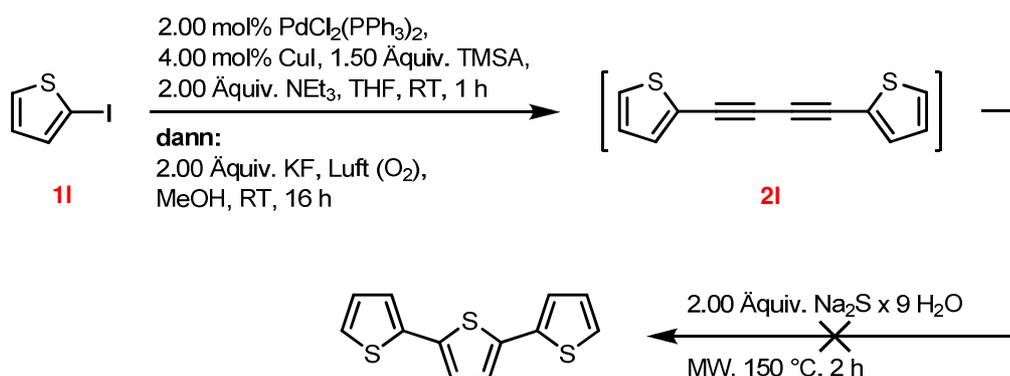


Abbildung 39: Potentielle NS5A-Inhibitoren nach Lopez et al.⁷⁶

3.3.2 Synthese von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen aus (Hetero)Aryliodiden

Ausgehend von der im Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Synthese von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadienen sollte in Anlehnung an das in Abschnitt 3.3.1.1 besprochene Verfahren nach Kagan et al. eine Ein-Topf-Synthese symmetrisch substituierter 2,5-Di(hetero)arylthiophene aus (Hetero)Aryliodiden entwickelt werden. Die Beweggründe für die Wahl dieser Variante des Verfahrens stellten der Verzicht auf eine starke Base sowie die Verwendung des problemlos handhabbaren Natriumsulfids als Schwefelquelle dar. Die Synthese einiger in diesem Kapitel vorgestellter Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit D. Antovic im Rahmen der Betreuung seiner Bachelorarbeit durchgeführt und in dieser publiziert.⁷⁷

In einem ersten Versuch wurde die Reaktionsmischung nach Durchführung der bereits beschriebenen Sonogashira-Entschützung-Glaser-Sequenz mit 2-Iodthiophen (**1I**) mit Natriumsulfid-Nonahydrat versetzt und im Mikrowellenreaktor erwärmt (Schema 33).



Schema 33: Erster Versuch zur mikrowellengestützten Synthese eines Thiophens aus einem 1,3-Butadiin.

Anstelle des gewünschten α -Terthiophens ($m/z = 248$) wurden jedoch durch GC/MS(EI⁺)-Spektren zwei Substanzen mit einer Molekülmasse von $m/z = 250$ und identischem Fragmentierungsmuster nachgewiesen (Abbildung 40), die mit einer Ausbeute von jeweils 20 % säulenchromatographisch isoliert werden konnten. Die exakt identischen

Massenspektren und Ausbeuten sowie die chromatographische Trennbarkeit der entstandenen Verbindungen legen die Bildung zweier Diastereomere nahe.

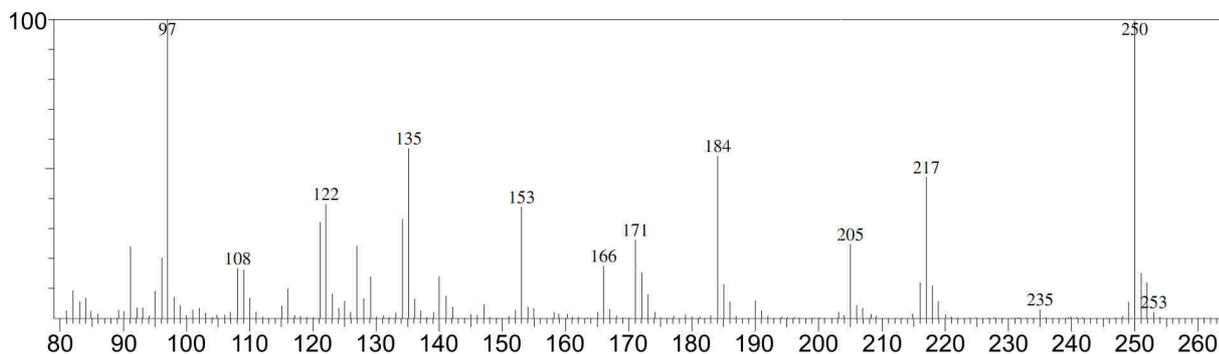


Abbildung 40: Gemeinsames Massenspektrum (EI^+) der unbekanntesten, gemäß Schema 33 dargestellten Verbindungen.

Von einer der zwei entstandenen Substanzen wurden verschiedene NMR-Spektren aufgenommen. Durch Überlagerung der ^{13}C -NMR- und 135 -DEPT-Spektren wird deutlich, dass die Substanz zwölf chemisch nicht äquivalente Kohlenstoffkerne aufweist, die sich in zwei quaternäre und zehn Methin-Kohlenstoffkerne unterteilen (Abbildung 41). Die noch im Zwischenprodukt **21** vorhandene Spiegelsymmetrie muss somit unter Bildung eines asymmetrischen Moleküls aufgelöst worden sein.

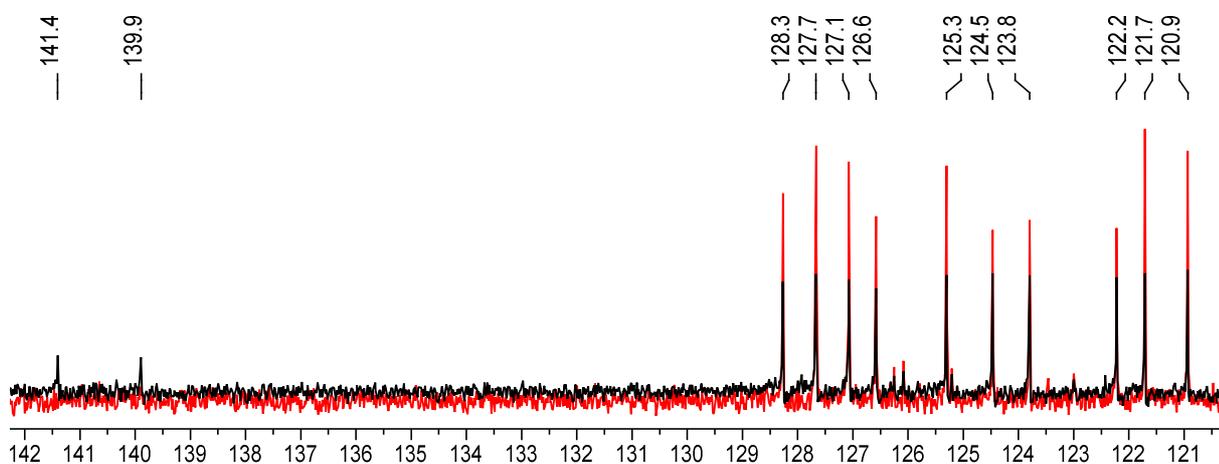


Abbildung 41: ^{13}C -NMR-Spektrum (■) und 135 -DEPT-Spektrum (■) einer der unbekanntesten Verbindungen (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K).

Weiterhin wurde auch ein 1H -NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen (Abbildung 42). Im Bereich von δ 6.33 bis 6.83 finden sich vier Dubletts, deren Multiplizität und Kopplungskonstanten auf das Vorhandensein zweier isolierter, *E*- bzw. *Z*-konfigurierter Doppelbindungen hinweisen. Im übrigen Spektrum zwischen δ 6.93 und 7.35 finden sich die typischen Signale zweier unterschiedlicher, in 2-Position substituierter Thiophenyl-Substituenten.

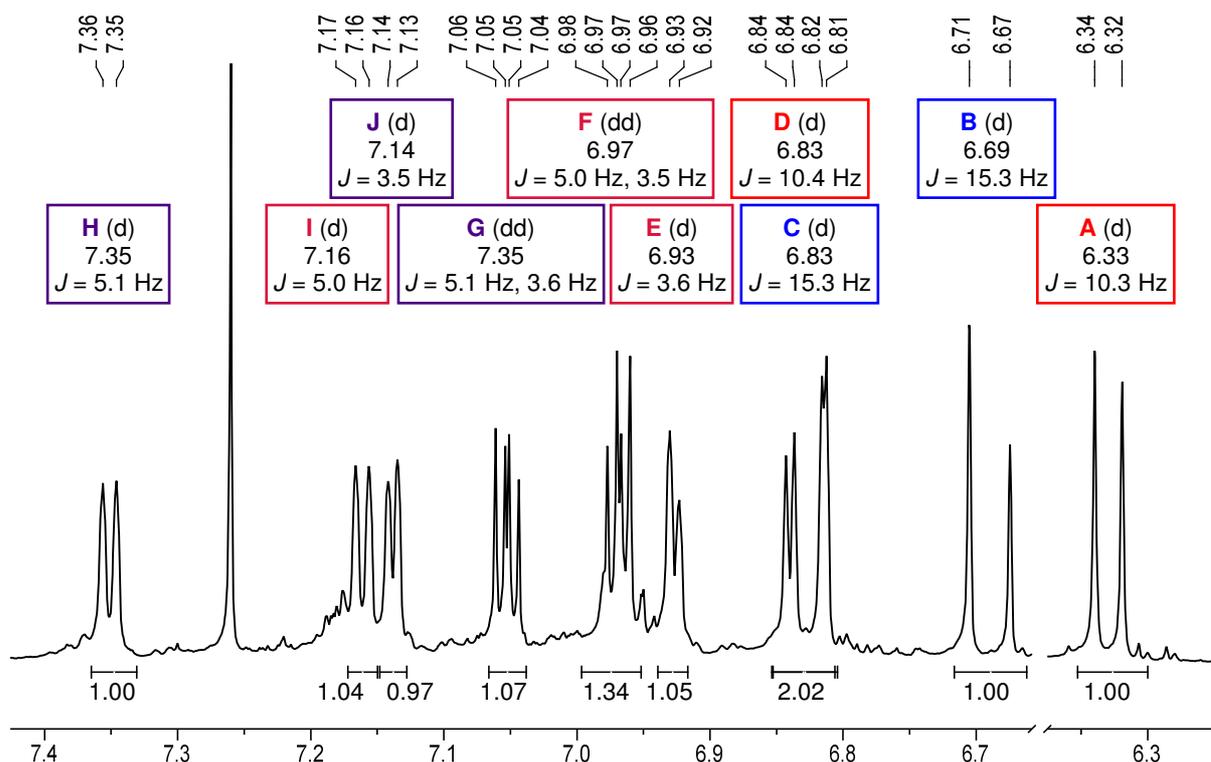


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer der unbekanntes Verbindungen (500 MHz, CDCl_3 , 298 K).

Unter Berücksichtigung aller vorhandenen Daten wurde die in Abbildung 43a dargestellte Struktur für die unbekannte Verbindung postuliert. Bei dem Vergleich der NMR-Daten mit denen der in Abbildung 43b und c dargestellten, von Yao *et al.* untersuchten Isomere wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Daten der farblich markierten Protonen festgestellt.⁷⁸

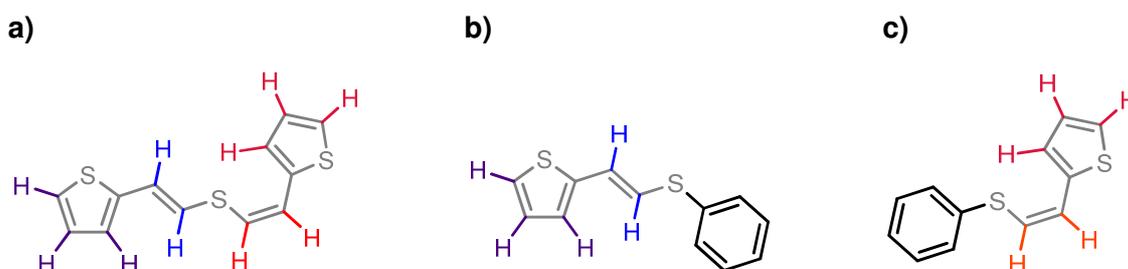
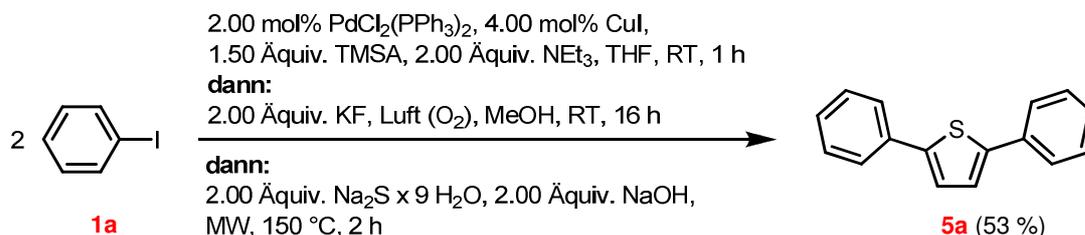


Abbildung 43: a) Postulierte Struktur der unbekanntes Verbindung. B) (E)-Isomer der von Yao *et al.* beschriebenen Verbindung.⁷⁸ c) (Z)-Isomer der von Yao *et al.* beschriebenen Verbindung.⁷⁸

Bei der zweiten, nicht durch NMR-Spektroskopie untersuchten Verbindung könnte es sich entsprechend um das (Z, Z)- oder (E, E)-konfigurierte Diastereomer handeln.

Das Ausbleiben der angestrebten Cyclisierung bei der in Schema 33 dargestellten Umsetzung wurde mit der in einigen Fällen von Schulte *et al.* beobachteten, geringen Reaktivität einiger 1,3-Butadiene in Abwesenheit starker Basen erklärt,^{65b} wodurch das Diin in einer bislang unbekanntes Nebenreaktion abreagieren konnte. Dementsprechend wurde der

Versuch mit Iodbenzol (**1a**) als Edukt unter Zugabe von Natriumhydroxid, einer starken anorganischen Base, analog wiederholt (Schema 34)



Schema 34: Erste erfolgreiche Synthese eines 2,5-Di(hetero)aryllthiophens mittels der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz.

Das gewünschte Thiophen **5a** wurde nun in mittlerer Ausbeute und ohne die Bildung erkennbarer Nebenprodukte erhalten.

Ausgehend von den in Schema 34 vorgestellten Reaktionsbedingungen wurde anschließend eine Optimierungsstudie durchgeführt, wobei neben der isolierten Ausbeute auch der Ressourcenverbrauch sowie die Reaktionsdauer verbessert werden sollten (Tabelle 4).

Eine Absenkung der Reaktionstemperatur bei der Cyclisierung im Mikrowellenreaktor auf 120 °C lieferte nach gleicher Reaktionsdauer eine deutlich gesteigerte Ausbeute von 61 % (Tabelle 4, Eintrag 2), während bei einer Temperatur von 90 °C laut DC-Kontrolle auch nach 3 h keine vollständige Umsetzung des intermediär entstandenen 1,3-Butadiins erreicht werden konnte.

Um die Abspaltung der Silylschutzgruppe im zweiten Reaktionsschritt möglicherweise zu beschleunigen wurde Natriumhydroxid als alternatives Entschützungsreagenz erprobt (Tabelle 4, Eintrag 3). Das Thiophen **5a** konnte zwar in nur leicht reduzierter Ausbeute erhalten werden, die erhoffte Verringerung der benötigten Reaktionszeit blieb jedoch aus.

Um den möglichen Einfluss des Solvens auf die Sequenz zu untersuchen wurden die der Reaktionstemperatur im Cyclisierungsschritt angepassten, hoch siedenden Lösungsmittel DMSO (Tabelle 4, Eintrag 4) und 1,4-Dioxan (Tabelle 4, Eintrag 5) eingesetzt. Während die Umsetzung in DMSO nur geringe Mengen des gewünschten Produktes lieferte, konnte in 1,4-Dioxan eine zu THF nahezu identische Ausbeute von 59 % erzielt werden, weswegen es als Lösungsmittel zunächst beibehalten wurde. Ein positiver Nebeneffekt des höher siedenden Solvens ist der deutlich geringere Verlust während des Rührens im offenen Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur.

Anschließend wurde der Einfluss des Erwärmens in einem Mikrowellenreaktor im Cyclisierungsschritt gegenüber konventionellem Erhitzen untersucht (Tabelle 4, Eintrag 6).

Da hierbei aus Sicherheitsgründen auf das Arbeiten unter Überdruck verzichtet werden musste wurde eine leicht geringere Reaktionstemperatur gewählt, was in einer längeren Reaktionsdauer resultierte. Die isolierte Ausbeute des Thiophens **5a** lag dabei geringfügig niedriger als bei dem Erhitzen im Mikrowellenreaktor. Aufgrund der höheren erreichbaren Reaktionstemperatur wurde daher letztere Methode beibehalten.

Ein Wechsel des Cosolvens im Entschützungsschritt zu Acetonitril (Tabelle 4, Eintrag 7) sollte den Einfluss der Verfügbarkeit von Fluorid-Ionen in der Reaktionsmischung untersuchen. Es konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden.

Anschließend wurde versucht durch Durchführung der Cyclisierung unter inerten Bedingungen eine mögliche Oxidation oder den Abbau des gebildeten Thiophens bei den vorliegenden, erhöhten Temperaturen zu unterbinden. Um eventuell nach dem Entgasen noch vorhandenen Sauerstoff in der Reaktionsmischung zu binden wurde gleichzeitig Triphenylphosphan zugesetzt (Tabelle 4, Eintrag 8). Tatsächlich konnte eine geringe Steigerung der isolierten Ausbeute beobachtet werden. Weiterhin wurde nun mit DMF noch einmal ein alternatives Lösungsmittel eingesetzt (Tabelle 4, Eintrag 9), was ebenfalls eine geringfügig höhere Ausbeute des Thiophens **5a** lieferte. Die Kombination dieser beiden Maßnahmen resultierte jedoch nicht in der erhofften weiteren Verbesserung (Tabelle 4, Eintrag 10), weswegen lediglich der Wechsel des Lösungsmittels hin zu DMF beibehalten wurde.

Tabelle 4: Optimierungsstudie zur Synthese des 2,5-Diphenylthiophens **5a**.

Eintrag	<i>Sonogashira</i> -Kupplung ^[a]	Entschützung und <i>Glaser</i> -Kupplung ^[b]	Cyclisierung ^[c]	Thiophen 5a (Ausbeute [%]) ^[d]
1	THF RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	MW, 150 °C, 2 h	53 %
2	THF RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	MW, 120 °C , 2 h	61 %
3	THF RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. NaOH, MeOH, RT, 16 h	MW, 120 °C, 2 h	54 %
4	DMSO RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	MW, 120 °C, 2 h	11 %
5	1,4-Dioxan RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	MW, 120 °C, 2 h	59 %

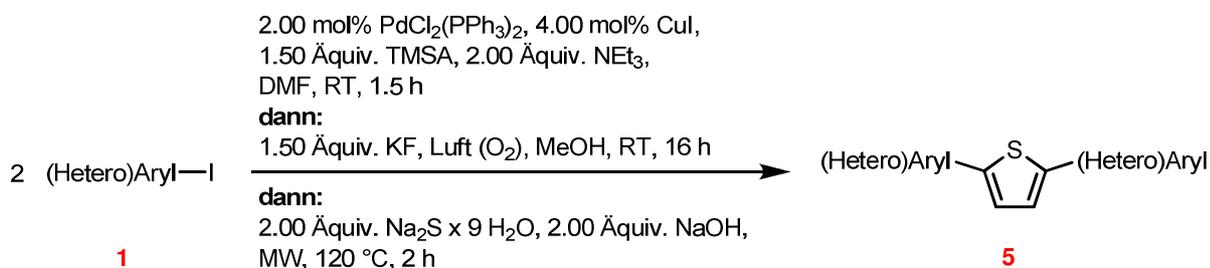
[a]: Weitere Reagenzien: 2.00 mmol Iodbenzol (**1a**), 2.00 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 4.00 mol% CuI, 1.50 Äquiv. TMSA und 2.00 Äquiv. NEt₃ sowie 10 mL des angegebenen Lösungsmittels. [b]: Nach Zugabe der angegebenen Reagenzien wurde die Reaktionsmischung an der Raumluft gerührt. [c]: Weitere Reagenzien: 2.00 Äquiv. Na₂S x 9 H₂O sowie 2.00 Äquiv. KOH. [d]: Isolierte Ausbeute des 2,5-Diphenylthiophens (**5a**), bezogen auf 1.00 mmol Iodbenzol (**1a**). [e]: Es konnte kein Produkt isoliert werden. [f]: Die Reaktionsmischung wurde vor dem Erwärmen in der Mikrowelle 10 min lang mit Stickstoff entgast und unter einer Schutzgasatmosphäre belassen.

Tabelle 4 (Fortsetzung): Optimierungsstudie zur Synthese des 2,5-Diphenylthiophens **5a**.

Eintrag	<i>Sonogashira</i> -Kupplung ^[a]	Entschützung und <i>Glaser</i> -Kupplung ^[b]	Cyclisierung ^[c]	Thiophen 5a (Ausbeute [%]) ^[d]
6	1,4-Dioxan RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	Ölbad, 100 °C, 3 h	55 %
7	1,4-Dioxan RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeCN RT, 40 h	MW, 120 °C, 2 h	n. i. ^[e]
8	1,4-Dioxan RT, 1.5 h	2.00 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	4.00 Äquiv. PPh₃ MW, 120 °C, 2 h ^[f]	64 %
9	DMF RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	MW, 120 °C, 2 h	64 %
10	DMF RT, 1.5 h	1.50 Äquiv. KF, MeOH RT, 16 h	4.00 Äquiv. PPh₃ MW, 120 °C, 2 h ^[f]	62 %

[a]: Weitere Reagenzien: 2.00 mmol Iodbenzol (**1a**), 2.00 mol% PdCl₂(PPh₃)₂, 4.00 mol% CuI, 1.50 Äquiv. TMSA und 2.00 Äquiv. NEt₃ sowie 10 mL des angegebenen Lösungsmittels. [b]: Nach Zugabe der angegebenen Reagenzien wurde die Reaktionsmischung an der Raumluft gerührt. [c]: Weitere Reagenzien: 2.00 Äquiv. Na₂S x 9 H₂O sowie 2.00 Äquiv. KOH. [d]: Isolierte Ausbeute des 2,5-Diphenylthiophens (**5a**), bezogen auf 1.00 mmol Iodbenzol (**1a**). [e]: Es konnte kein Produkt isoliert werden. [f]: Die Reaktionsmischung wurde vor dem Erwärmen in der Mikrowelle 10 min lang mit Stickstoff entgast und unter einer Schutzgasatmosphäre belassen.

Die gefundenen, optimierten Bedingungen für die *Sonogashira*-Entschützung-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz sind in Schema 35 zusammenfassend dargestellt.

**Schema 35:** Optimierte Bedingungen für die *Sonogashira*-Entschützung-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz.

Nach erfolgreicher Optimierung wurde nun die Bandbreite der tolerierten Edukte untersucht (Tabelle 5).

Wie schon bei der zugrunde liegenden *Sonogashira*-Entschützung-*Glaser*-Sequenz (Kapitel 3.2.2) werden elektroneutrale (Hetero)Aryliodide (Tabelle 5, Einträge 1 und 13) sowie elektronenreiche (Tabelle 5, Einträge 2, 6 und 12) und elektronenarme Edukte (Tabelle 5, Einträge 3-4, 7-9 und 15-18) toleriert. Die dabei erzielte Ausbeute ist wiederum nicht direkt mit den elektronischen Eigenschaften der eingesetzten (Hetero)Aryliodide

korreliert, sondern wahrscheinlich von der Stabilität und Löslichkeit der jeweils auftretenden Intermediate abhängig.

Substituenten werden auch bei der Synthese der 2,5-Di(hetero)arylthiophene **5** in *ortho*- (Tabelle 5, Eintrag 12), *meta*- (Tabelle 5, Einträge 6-10) und *para*- (Tabelle 5, Einträge 2-4) Position zum Iod-Substituenten problemlos toleriert.

Auch konnten verschiedene fünf- und sechsgliedrige Heteroaryliodide erfolgreich umgesetzt werden (Tabelle 5, Einträge 14-18). Besonders bei den Dipyridyl-Derivaten **5l**, **5m** und **5n** gestaltete sich allerdings das Entfernen von gebundenen Wasseranteilen der erhaltenen Substanzen äußerst schwierig.

Das 4,4'-(Thiophen-2,5-diyl)dibenzonitril (Tabelle 5, Eintrag 5) wurde laut DC-Kontrolle offenbar ebenfalls gebildet, konnte jedoch säulenchromatographisch jedoch nicht rein erhalten werden. Als Nebenreaktion ist hierbei die Verseifung des Nitrils unter Einfluss der starken Base Natriumhydroxid wahrscheinlich.

Bei der Synthese der Verbindung **5f** (Tabelle 5, Eintrag 7) wurde lediglich eine äquimolare Menge TMSA eingesetzt um die unerwünschte, zweite *Sonogashira*-Kupplung an der bromierten Position des Eduktes zu unterdrücken.

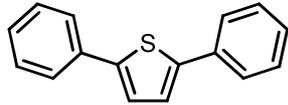
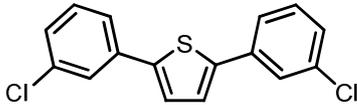
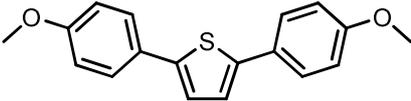
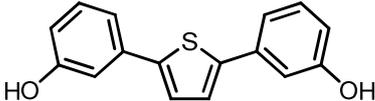
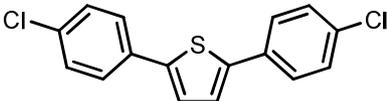
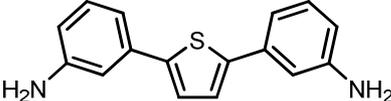
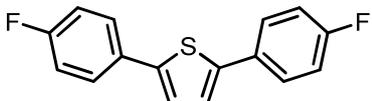
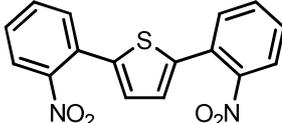
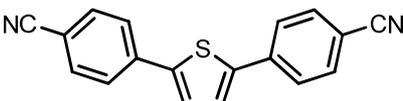
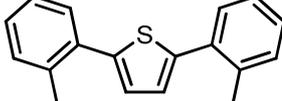
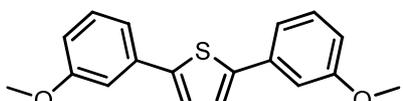
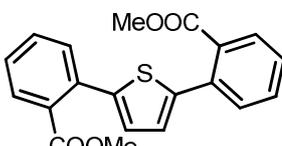
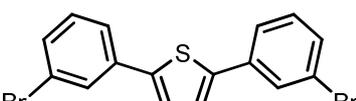
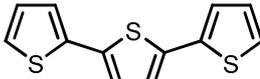
Das Diamin **5i** (Tabelle 5, Eintrag 10) wurde ausgehend von 1-Iod-3-nitrobenzol **1i** erzeugt, wobei die Nitrogruppen im Verlauf der Reaktion zu den Aminogruppen reduziert wurden.

Bei der Synthese des 2,5-Bis(2-nitrophenyl)thiophens (Tabelle 5, Eintrag 11) kam es wie auch schon im Falle des korrespondierenden Butadiins **2j** zur Bildung von Nebenprodukten, die in diesem Fall die Bildung des angestrebten Produktes vollständig verhinderten. Stattdessen wurden zwei intensiv gefärbte Substanzen mit Molekülmassen von $m/z = 262$ und $m/z = 278$ erhalten, bei denen es sich um verschiedene Cyclisierungsprodukte wie oxidierte Indole, Indigoide oder Isatogene handeln könnte.

Bei der versuchten Umsetzung des 2-Iodbenzoesäuremethylesters (Tabelle 5, Eintrag 13) wurde ebenfalls ein untrennbares Gemisch aus einer Vielzahl verschiedener Produkte erhalten, wobei hierbei vermutlich die teilweise oder vollständige Spaltung der Methylester nach Zugabe des Natriumhydroxids ursächlich ist.

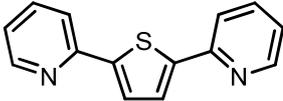
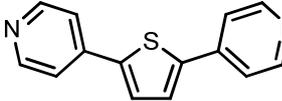
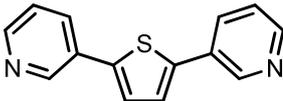
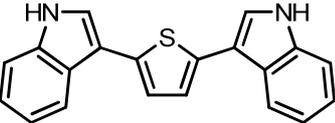
Das Boc-geschützte Indol (Tabelle 5, Eintrag 18) wurde bereits während der einleitenden *Sonogashira*-Kupplung teilweise entschützt und das gewünschte Produkt **5o** in einer Ausbeute von lediglich 7 % erhalten, was auf die Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten zurückzuführen ist.

Tabelle 5: Erhaltene Ausbeuten der Thiophene **5**.

Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]	Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]
1	 5a (64 %)	8	 5g (64 %)
2	 5b (48 %)	9	 5h (37 %)
3	 5c (48 %)	10	 5i (28 %)
4	 5d (60 %)	11	 n. i. ^[b]
5	 n. i. ^[c]	12	 5j (68 %)
6	 5e (72 %)	13	 n. i. ^[b]
7	 5f (43 %) ^[d]	14	 5k (66 %)

[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid. [b]: Die Substanz konnte nicht isoliert werden. [c]: Die Substanz konnte zwar nachgewiesen, jedoch nicht elementaranalysenrein erhalten werden. [d]: Abweichend von der allgemeinen Synthesevorschrift wurde nur 1.00 Äquiv. TMSA verwendet.

Tabelle 5 (Fortsetzung): Erhaltene Ausbeuten der Thiophene **5**.

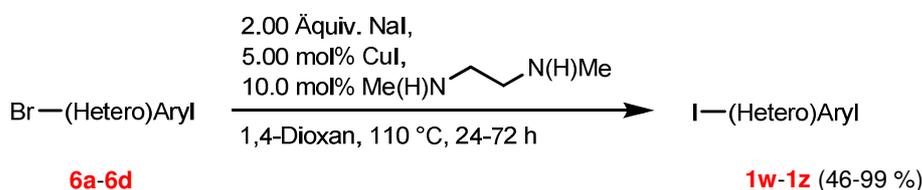
Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]	Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]
15	 5l (37 %)	17	 5n (41 %)
16	 5m (65 %)	18	 5o (7 %)

[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1 mmol (Hetero)Aryliodid. [b]: Die Substanz konnte nicht isoliert werden. [c]: Die Substanz konnte zwar nachgewiesen, jedoch nicht elementaranalysenrein erhalten werden. [d]: Abweichend von der allgemeinen Synthesevorschrift wurde nur 1.00 Äquiv. TMSA verwendet.

Alle vorgestellten Verbindungen wurden mittels Massenspektrometrie, NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen. Mit Ausnahme der Thiophene **5h**, **5l** und **5n** konnte von allen Verbindungen eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Weiterhin wurden die Substanzen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.

Im Folgenden sollten mittels der *Sonogashira*-Entschützens-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz einige bi- bzw. tricyclische (Hetero)Aryliodide in die entsprechenden Thiophene übergeführt werden um so die Anwendbarkeit der Sequenz zur Darstellung von potentiellen Materialien für die organische Elektronik zu demonstrieren.

Die hierzu benötigten (Hetero)Aryliodide wurden aus den korrespondierenden bromierten Verbindungen nach einem Verfahren nach *Buchwald et al.* dargestellt (Schema 36).⁷⁹



Schema 36: Katalytischer Halogenaustausch an (Hetero)Arylbromiden nach *Buchwald et al.*⁷⁹

Die angestrebten Substanzen konnten in mittlerer bis sehr guter Ausbeute erhalten werden (Abbildung 44).

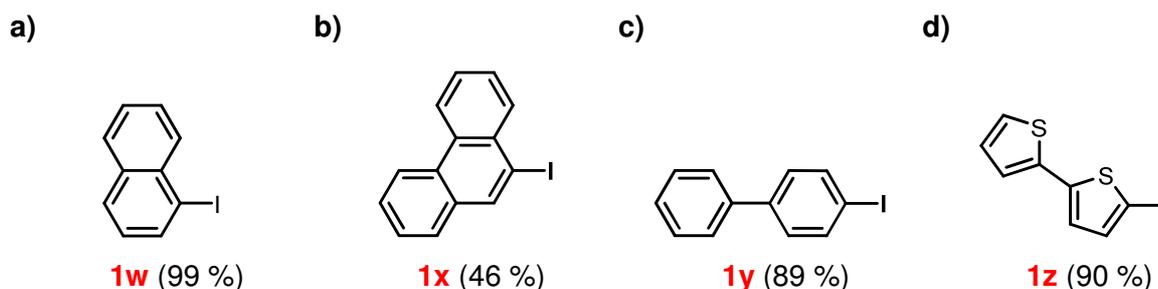


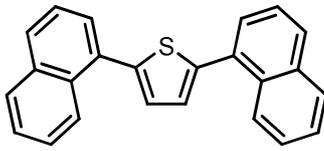
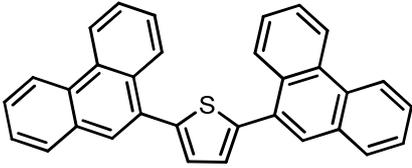
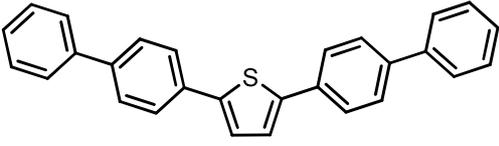
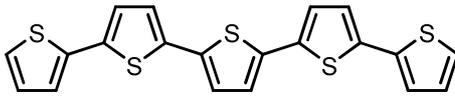
Abbildung 44: Erhaltene Ausbeuten bei der Synthese der (Hetero)Aryliodide **1w** bis **1z**.

Die so erhaltenen (Hetero)Aryliodide wurden der bereits etablierten *Sonogashira*-Entschützens-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz unterworfen um so die Anwendbarkeit der Methode auf ausgedehntere konjugierte Systeme zu untersuchen.

Die Umsetzungen von 1-Iodnaphthalin (**1w**) und 9-Iodphenanthren (**1x**) verlaufen vergleichbar mit der des Iodbenzols (**1a**), wobei eine leichte Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit in der *Sonogashira*-Kupplung mit jedem weiteren annelierten Benzolring zu bemerken ist (Tabelle 6, Einträge 1 und 2). Die Geschwindigkeit der Cyclisierung zum Thiophen und die Vollständigkeit der Umsetzungen sind hiervon jedoch nahezu unbeeinflusst. Die geringere isolierte Ausbeute im Falle des phenanthryl-substituierten Thiophens **5q** ist der schlechten Chromatographierbarkeit der Substanz aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit geschuldet, während die Rohausbeute ähnlich zu denen der Substanzen **5a** und **5p** ist.

Mit Iodbiphenyl (**1y**) und Iodbithiophen (**1z**) konnten auch nicht-annelierte Mehringaramaten erfolgreich mittels der *Sonogashira*-Entschützens-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz umgesetzt werden (Tabelle 6, Einträge 3 und 4). Die erhaltenen Ausbeuten von 44 % bzw. 37 % können jedoch nicht direkt mit denen der übrigen Thiophene **5** verglichen werden, da durch die äußerst geringe Löslichkeit der Verbindungen **5r** und **5s** in allen gängigen Lösungsmitteln ein Wechsel der Strategie zur Aufreinigung der Verbindungen nötig wurde. Die festen Rückstände der Reaktionslösungen wurden in einem *Soxhlet*-Extraktor mit 1,4-Dioxan extrahiert, aus dem die angestrebten Verbindungen beim anschließenden Abkühlen elementaranalysenrein ausfielen.

Tabelle 6: Erhaltene Ausbeuten der bi- oder tricyclisch substituierten Thiophene **5p** bis **5s**.

Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]	Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]
19	 5p (63 %)	20	 5q (46 %)
21	 5r (44 %)	22	 5s (37 %)

[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1.00 mmol (Hetero)Aryliodid.

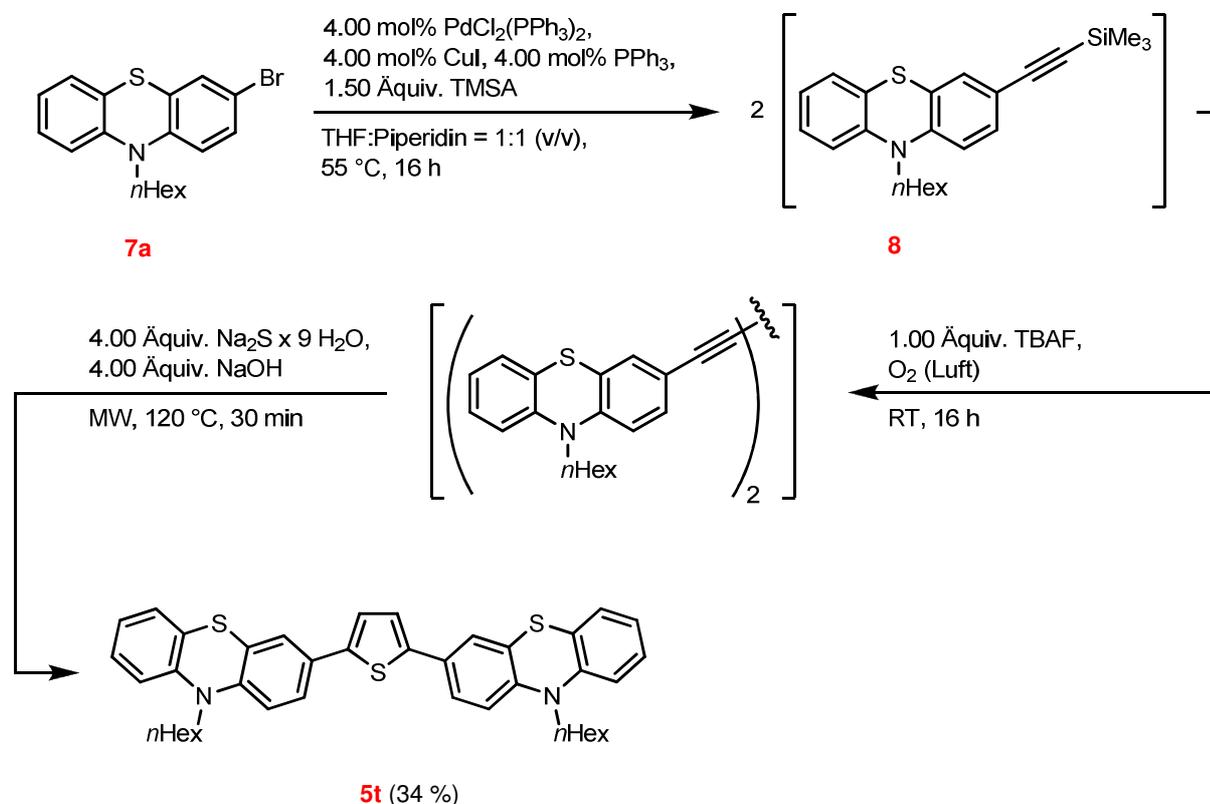
Obwohl die isolierten Ausbeuten der Verbindungen **5r** und **5s** in einem eher mäßigen Bereich von ca. 40 % liegen, ermöglicht die Synthesesequenz dennoch einen wertvollen Zugang zu diesen vielversprechenden Materialien für organische Elektronik und Flüssigkristallanwendungen. Die hervorstechendsten Vorteile dieser Sequenz gegenüber etablierten Synthesen⁸⁰ liegen hierbei in der Verwendung nur eines einzelnen, kommerziell günstig verfügbaren (hetero)aromatischen Halogenids und der durch das Ein-Topf-Konzept entfallenden mehrfachen Aufreinigung.

3.3.3 Synthese von 2,5-Di(phenothiazinyl)thiophenen

Zusätzlich zu den im Abschnitt 3.3.2 vorgestellten Thiophen-Derivaten, deren Struktur entweder nach mechanistischen Gesichtspunkten gewählt wurde oder sich eng an bereits erfolgreich in den jeweiligen Anwendungen eingesetzten Substanzen orientierte, sollten nun auch einige Phenothiazinyl-Thiophene synthetisiert und auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden. Die Synthese einiger in diesem Kapitel vorgestellter Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit *K. Deilhof* im Rahmen der Betreuung seiner Bachelorarbeit durchgeführt und in dieser publiziert.⁸¹

Abweichend zu den üblichen Bedingungen der Sequenz sollten wie bereits im Fall der im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Synthese eines phenothiazinhaltigen 1,3-Butadiins statt der bislang verwendeten, iodierten Aromaten nun bromierte Phenothiazin-Derivate verwendet werden, weshalb die Reaktionsbedingungen für die einleitende Kupplung mit TMSA entsprechend der bereits vorhandenen Erfahrungen mit dieser Umsetzung angepasst wurden. Weiterhin wurde zum Entfernen der TMS-Schutzgruppe das in THF lösliche TBAF

verwendet, sodass auf die Zugabe von Methanol zur Verbesserung der Löslichkeit verzichtet werden konnte. Die vollständige Sequenz ist anhand des 3-Bromphenothiazins **7** in Schema 37 dargestellt.



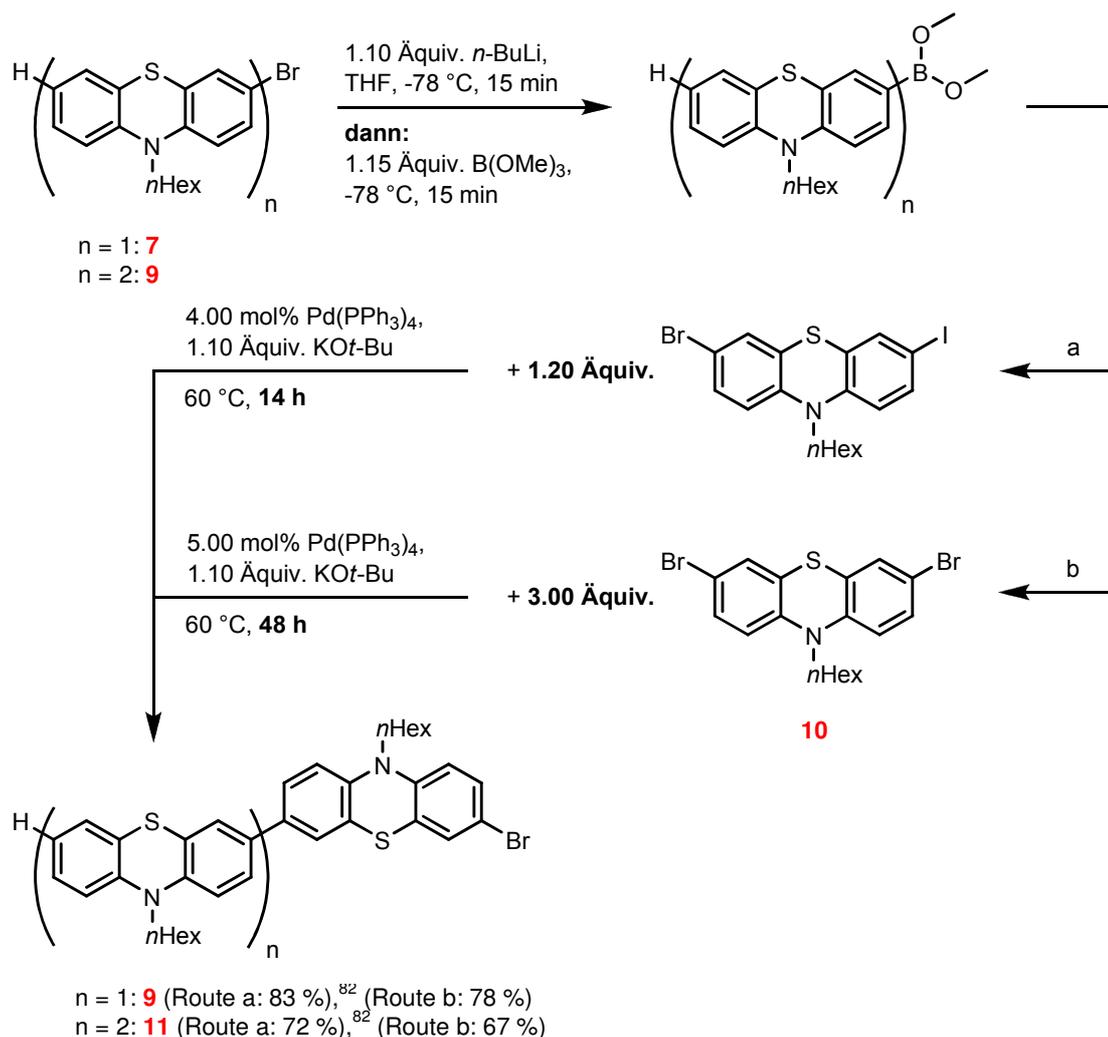
Schema 37: Ein-Topf-Synthese des 2,5-bis(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)thiophens (**5t**).

Das angestrebte Thiophen **5t** konnte in einer mäßigen Ausbeute von 34 % erhalten werden. Es zeigte sich, dass die Cyclisierung im Mikrowellenreaktor in diesem Fall bereits nach 30 min abgeschlossen war, weshalb die Reaktionszeit für phenothiazinyl-substituierte Thiophene auf diesen Wert verringert werden konnte. Die Aufarbeitung und Säulenchromatographie erwies sich als verhältnismäßig aufwändig, da die Verbindung zur Oxidation an der Raumluft neigt.

Nach der erfolgreichen Durchführung der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz im Falle eines Phenothiazin-Derivates sollte im Anschluss auch die Toleranz des Verfahrens gegenüber Oligo-Phenothiazinen untersucht werden. Ein mögliches Hindernis stellt hierbei die bekanntermaßen leichte Oxidierbarkeit der Oligo-Phenothiazine dar, die während des Kontaktes der Reaktionsmischung mit der Raumluft zur teilweisen oder vollständigen Bildung von S-Oxiden des Phenothiazins führen könnte.

Die hierzu benötigten, bromierten Oligo-Phenothiazine wurden in Anlehnung an die von Müller *et al.* entwickelte BLEBS-Sequenz durch Kettenverlängerung ausgehend von 3-Bromphenothiazin **7** dargestellt,⁸² allerdings wurde als Kupplungspartner des

Boronsäureesters in der abschließenden *Suzuki*-Kupplung das dibromierte Phenothiazin **10** (Schema 38, Route b) statt des asymmetrischen Brom-Iod-Phenothiazins (Schema 38, Route a) verwendet. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt in der vollständigen Einsparung der aufwändigen Synthese und Isolierung des iodierten Phenothiazins, welches nach einem Verfahren nach Müller *et al.* aus dem Dibrom-Phenothiazin **10** mit einer Ausbeute von etwa 90 % gewonnen werden kann.⁸³ Das stattdessen verwendete, leicht zugängliche Dibrom-Phenothiazin **10** muss, um die Bildung von höheren Oligomeren möglichst zu vermeiden, im Überschuss eingesetzt werden, der jedoch problemlos wiedergewonnen werden kann.



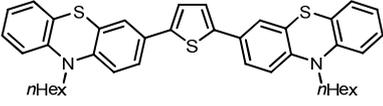
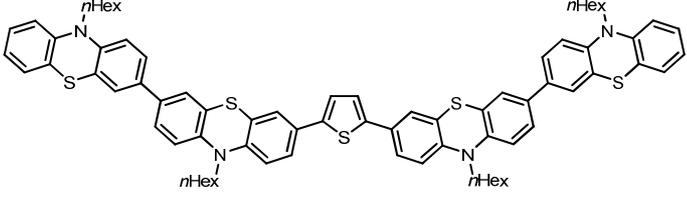
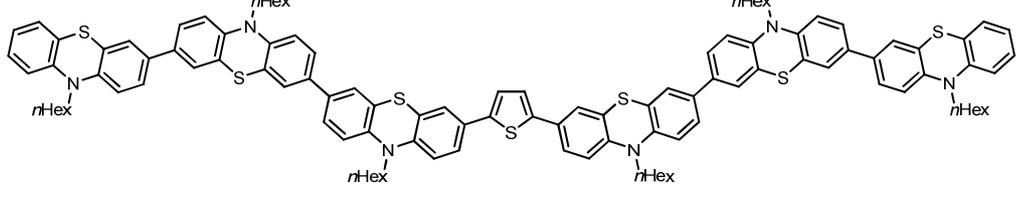
Schema 38: Vergleich der BLEBS-Sequenz bei Verwendung von Brom-Iod-Phenothiazin oder Dibrom-Phenothiazin.⁸²

Die erzielten Ausbeuten für das bromierte Bi- bzw. Terphenothiazin, bezogen auf das zu verlängernde Bromphenothiazin **7** bzw. **9**, liegen nur leicht unter denen, die bei Verwendung des 3-Brom-7-Iod-phenothiazins erhalten wurden. Unter Berücksichtigung der Verluste in dem zu dessen Synthese notwendigen Verfahrensschritt ist die Gesamtausbeute in beiden Fällen sogar leicht verbessert worden. Insgesamt ist die alternative Reaktionsführung

(Schema 38, Route b) vor allem durch die damit einhergehende Einsparung von Chemikalien und Arbeitszeit als vorteilhaft zu bewerten.

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der Verbindungen **9** und **11** wurden diese Bromphenothiazine nun ebenfalls in der modifizierten *Sonogashira*-Entschützens-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz unter den in Schema 37 angegebenen Bedingungen zu den Phenothiazinyl-Thiophenen **5u** und **5v** umgesetzt. Die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Erhaltene Ausbeuten der Phenothiazinyl-Thiophene **5t** bis **5v**.

Eintrag	Thiophen 5 (Ausbeute [%]) ^[a]
1	 <p>5t (34 %)</p>
2	 <p>5u (36 %)</p>
3	 <p>5v (54 %)</p>

[a]: Isolierte Ausbeute, bezogen auf 1.00 mmol (Hetero)Aryliodid.

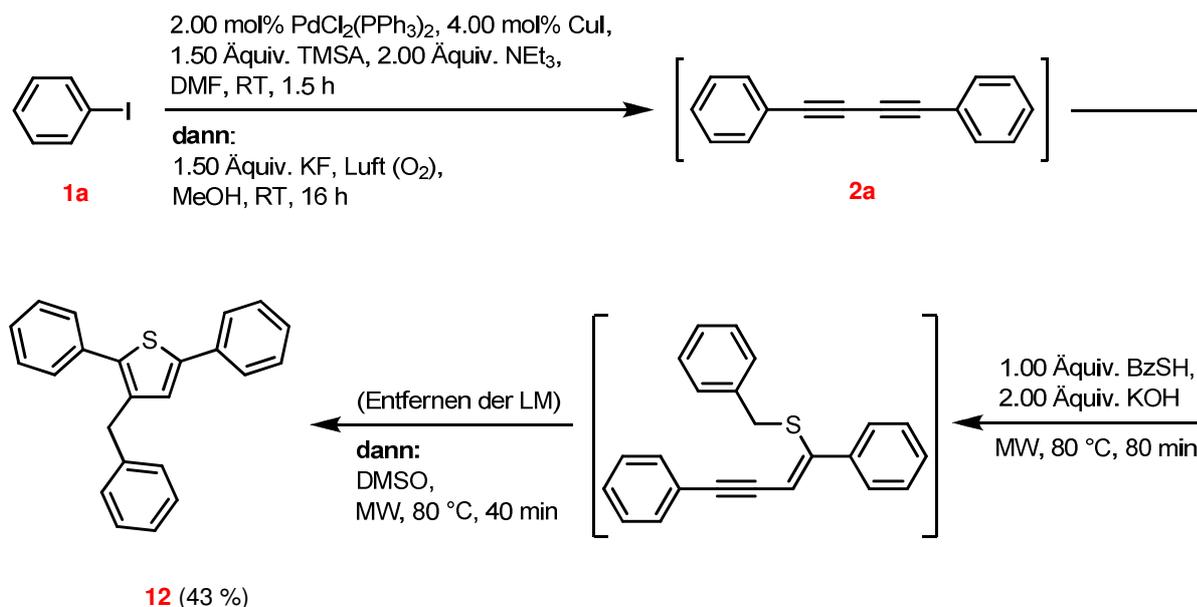
Die zuletzt deutliche Steigerung der Ausbeute mit zunehmender Molekülgröße zeigt, dass selbst die relativ oxidationsempfindlichen Terphenothiazin-Einheiten problemlos in der vorgestellten Sequenz umgesetzt werden können. Obwohl die Aufreinigung der Phenothiazinyl-Thiophene sich als sehr anspruchsvoll erwies ist die isolierte Ausbeute von 54 % im Fall der Verbindung **5v** durchaus mit denen einfacher 2,5-substituierter Thiophene vergleichbar. Die erfolgreiche Synthese dieser Substanzen belegt weiterhin die Robustheit der Ein-Topf-Sequenz durch Einsatz von Piperidin als alternativer Base und Lösungsmittel, Verwendung von TBAF als alternatives Desilylierungsreagenz sowie durch Entfernen von Methanol als Cosolvens.

3.3.4 Synthese von 3-Benzyl-2,5-Diphenylthiophen

Um die *Sonogashira-Entschützungs-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz* auch zur diversitätsorientierten Synthese von höher substituierten Thiophenen einsetzen zu können sollte im Folgenden das Einführen eines dritten Arylsubstituenten in 3-Position des Thiophens analog zu dem von *Freeman et al.* vorgestellten Verfahren erprobt werden (vgl. Abschnitt 3.3.1.1). Bei diesem Verfahren werden vollständig unsymmetrische, 2,3,5-substituierte Thiophene erhalten, deren Substitutionsmuster durch den deutlich abweichenden Reaktionsmechanismus jedoch nicht mit dem der in den Abschnitten 3.3.2 und 3.3.3 vorgestellten Thiophene vergleichbar ist. Die identischen Arylreste des vormaligen 1,3-Butadiins finden sich in der 2- und 3-Position des Thiophens wieder, wobei der Substituent in 3-Position durch eine Methyleneinheit von dem Thiophengerüst getrennt ist. In 5-Position des Thiophens findet sich der Arylsubstituent des ehemaligen Thiols, des jedoch um dessen Methyleneinheit verkürzt wurde.

Im Gegensatz zu dem von *Freeman et al.* vorgestellten Protokoll sollte jedoch die Isolierung des Enin-Zwischenproduktes vermieden und dessen Erzeugung sowie weitere Umsetzung in die *Sonogashira-Entschützungs-Glaser-Cyclisierungs-Sequenz* integriert werden. Als problematisch erwies sich hierbei die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, da die abschließende Cyclisierung die Deprotonierung einer Methyleneinheit mittels einer Superbase aus DMSO und einem Alkalihydroxid erfordert,⁸⁴ wobei die Verwendung dieses Lösungsmittels für die übrige Reaktionssequenz aufgrund vorangehender Versuche jedoch als wenig aussichtsreich erschien (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Um diese Problematik zu umgehen wurde Iodbenzol (**1a**) zunächst mit DMF als Lösungsmittel entsprechend der bereits etablierten Synthesesequenz zu Diphenylbutadiin (**2a**) umgesetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nach Zugabe von Benzylthiol und Kaliumhydroxid durch Erwärmen im Mikrowellenreaktor in das Additionsprodukt des Thiols an eines der Alkine (Schema 39, unten rechts) übergeführt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel und Zugabe von DMSO wurde anschließend die Cyclisierung zum angestrebten Thiophen **12** eingeleitet (Schema 39).



Schema 39: *Sonogashira*-Entschütungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz zur Darstellung von 3-Benzyl-2,5-Diphenylthiophen **12**.

Die gewünschte Verbindung konnte in einer mittleren Ausbeute von 43 % bezogen auf das eingesetzte Iodbenzol **1a** erhalten werden. Die vorgestellte Reaktion zeigt die Verwendbarkeit von Arylthiolen und die Realisierbarkeit einer Synthese von 2,3,5-substituierten Thiophen-Derivaten auf Basis der *Sonogashira*-Entschütungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz an.

3.3.5 Charakterisierung der 2,5-Di(hetero)arylthiophene

Mit Ausnahme der Verbindungen **5b**, **5q**, **5r** und **5s**, die sich als nahezu unlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln erwiesen, konnten von allen Di(hetero)arylthiophenen **5** sowie dem Triarylthiophen **12** verwertbare ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden. Die Spektren unterstützen allesamt die vermuteten Strukturen und stimmen gut mit teilweise vorhandenen Literaturdaten überein. Da es sich bei den vorgestellten Thiophenen **5** um spiegelsymmetrische Moleküle mit dementsprechend halbiertem Signalsatz handelt, wurde die Bezeichnung der Kohlenstoffkerne dahingehend vereinfacht (Abbildung 45).

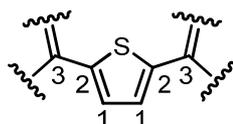


Abbildung 45: Lokantensatz der Di(hetero)arylthiophene **5**.

Den ¹H-NMR-Spektren aller vorgestellten Thiophene **5** gemeinsam ist ein Singulett im Bereich zwischen δ 7.00 bis 7.50 mit einem Integral von 2 welches den Protonen an C¹

zuzuordnen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindungen finden sich übereinstimmend die Signale der beiden quaternären Kohlenstoffkerne C^2 und C^3 im Bereich δ 130.0 bis 152.0.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der fluorhaltigen Verbindung **5d** weist wie erwartet mehrere Dubletts auf, die durch die Fluor-Kohlenstoff-Kopplung erklärt werden können. Die Kopplung ist bei einem Abstand zwischen dem Fluor- und dem jeweiligen Kohlenstoffkern von einer bis zu vier Bindungen mit abnehmenden Kopplungskonstanten von $^1J = 247.5$ Hz (Multipllett A), $^2J = 21.9$ Hz (Multipllett D), $^3J = 8.0$ Hz (Multipllett C) und $^4J = 3.4$ Hz (Multipllett B) zu erkennen (Abbildung 46).

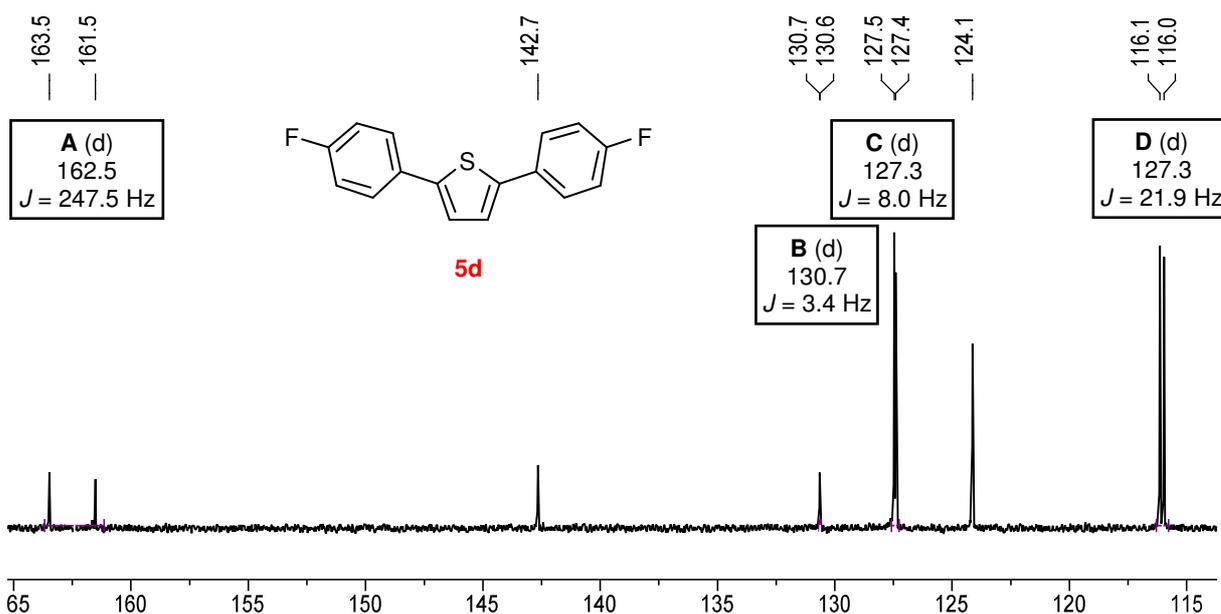


Abbildung 46: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **5d** (126 MHz, CDCl_3 , 298 K).

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **5i** (Abbildung 47) findet sich neben den erwarteten Signalen der Protonen der Phenylsubstituenten (Multipletts B, C und D) und des Thiophens (Singulett A) ein weiteres Signal bei δ 5.21 (Singulett E), welches den Protonen der beiden Aminogruppen zuzuordnen ist. Dies bestätigt, in Übereinstimmung mit der übrigen Charakterisierung der Verbindung, die Reduktion der im Edukt vorhandenen Nitrogruppe zu dem entsprechenden Amin und somit die vermutete Struktur der Verbindung **5i**.

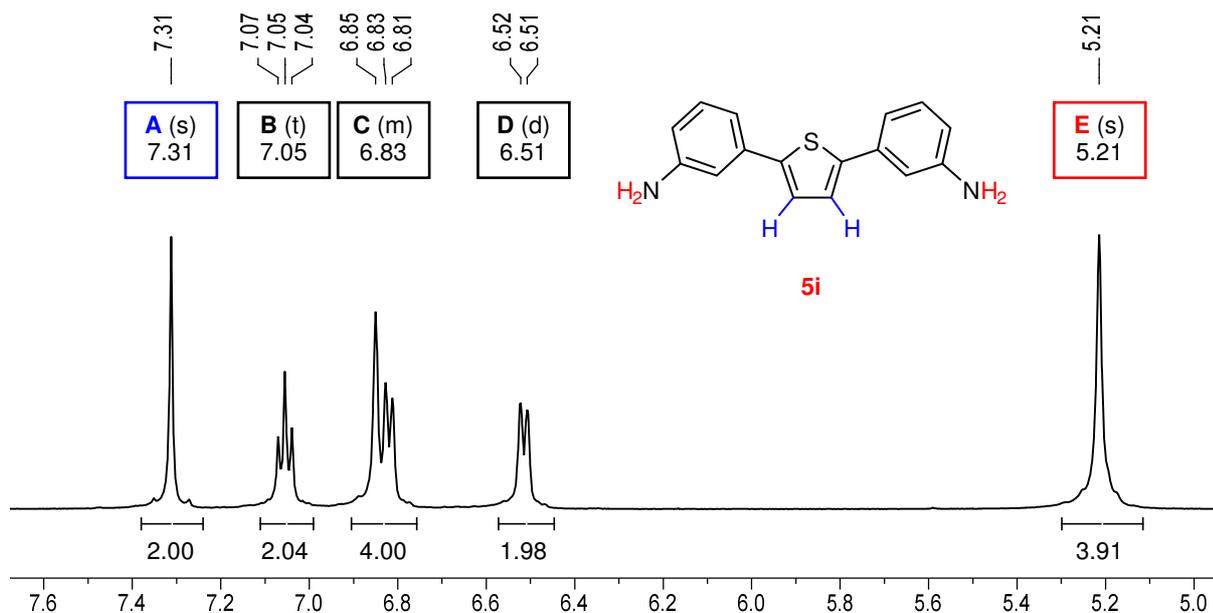


Abbildung 47: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (500 MHz , DMSO , 298 K).

Das 3-Benzyl-2,5-diphenylthiophen **12** wurde ebenfalls mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum erzeugen die Protonen der Methylengruppe ein charakteristisches Singulett bei δ 4.06 mit einem Integral von 2 und bekräftigen damit die vermutete Struktur (Abbildung 48). Ein Singulett mit einem Integral von 1 und einer chemischen Verschiebung von δ 7.09 kann dem Proton am zentralen Thiophenring zugeordnet werden. Die Protonen der Arylreste erzeugen Multipletts im Bereich von δ 7.16 bis 7.62. Auch die ^{13}C - und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektren bestätigen die vermutete Struktur. Besonders charakteristisch ist auch hier das negative Signal der Methylengruppe.

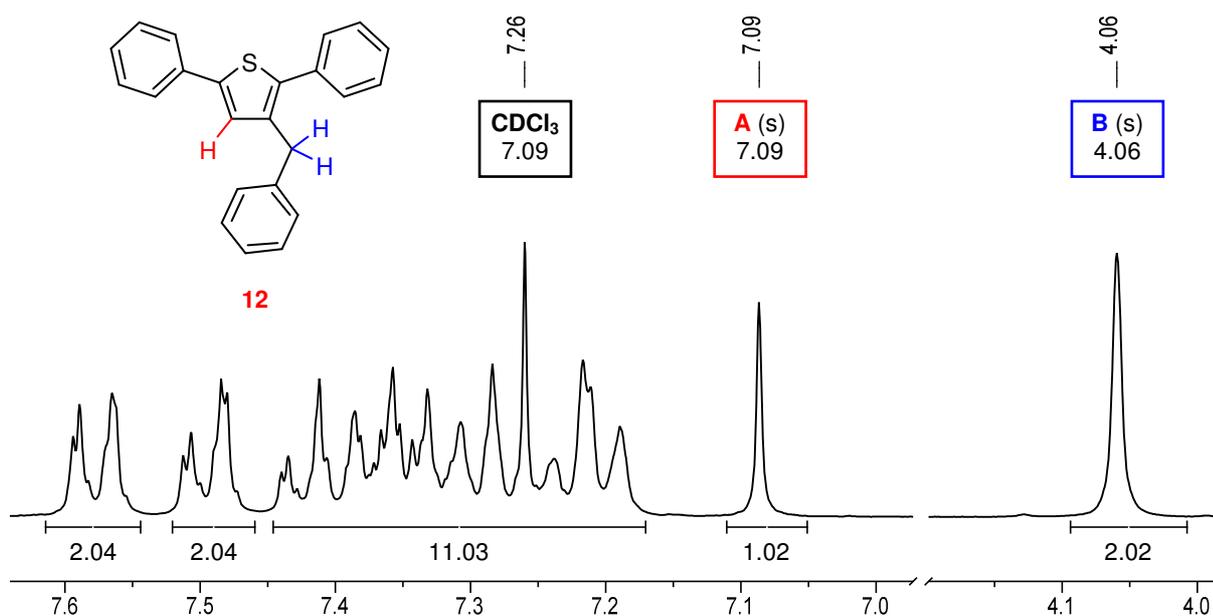


Abbildung 48: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **12** (300 MHz , $\text{Aceton-}d_6$, 295 K).

Von allen Di(hetero)arylthiophenen **5** sowie dem Triarylthiophen **12** wurden außerdem Massenspektren angefertigt. Im Falle der Verbindungen **5a** bis **5h**, **5j** bis **5k**, **5p** und **12** wurden hierzu GC/MS(EI⁺)-Spektren aufgenommen. Die sehr polaren oder schwerlöslichen Verbindungen **5i**, **5l** bis **5o** und **5q** bis **5s** konnten nicht über die Säule des Gaschromatographen eluiert werden und wurden daher nach dem Direkteinlass-Verfahren (EI⁺) vermessen. Die Moleküle **5t** bis **5v** konnten aufgrund ihrer großen Molekülmasse nicht direkt ionisiert werden und wurden daher mittels MALDI-TOF untersucht.

In allen mittels EI⁺-Ionisierung vermessenen Thiophenen **5** bzw. **12** ist der Molekülpeak gleichzeitig auch der Basispeak. Die am häufigsten beobachteten Fragmentierungen entstehen durch Spaltung des zentralen Thiophenrings entlang zweier möglicher Bruchstellen (Abbildung 49, fr1 und fr2).

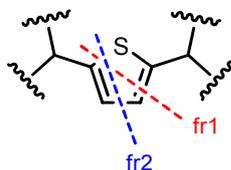


Abbildung 49: Typische Fragmentierung der Di(hetero)arylthiophene **5** und **12** im EI⁺-Massenspektrum.

Im Fall der dibromierten Verbindung sowie der beiden dichlorierten Verbindungen und ist jeweils zusätzlich das charakteristische Isotopenmuster der zwei im Molekül befindlichen Halogen-Atome zu beobachten.

3.3.6 Photophysikalische Eigenschaften der 2,5-Di(hetero)arylthiophene

Alle erzeugten Thiophene **5** und **12** wurden mittels UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.

Die Thiophen-Derivate **5a** bis **5i**, die in 2- und 5-Position je einen in *para*- oder *meta*-Position substituierten Phenylsubstituenten tragen, weisen eine intensive Absorptionsbande in einem sehr engen Wellenlängenbereich von 324 bis 337 nm auf. Zwar ist eine geringfügige bathochrome Verschiebung der Absorptionswellenlänge bei Erhöhung der Elektronendichte erkennbar, dennoch sind die nahezu identischen Absorptionswellenlängen ein Indiz für einen nur geringen Einfluss der Substituenteneffekte in diesen Positionen auf das chromophore System im elektronischen Grundzustand. Die auf den Bereich von 0 bis 1 normierten Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind gemeinsam in Form eines umhüllenden Bereiches in Abbildung 50 dargestellt.

Eine Ausnahme hiervon bildet das 2,5-Di-*ortho*-tolylthiophen (**5j**), welches trotz der leichten Erhöhung der Elektronendichte eine deutliche, hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu einer Wellenlänge von 298 nm aufweist. Als Ursache hierfür kann das Ausweichen des Systems vor dem sterischen Anspruch des *ortho*-Substituenten angenommen werden, wodurch sich der Überlapp der aromatischen Systeme des Thiophens und der *ortho*-Tolyl-Substituenten verringert und somit die effektive Konjugationslänge verkürzt wird. Eine ähnliche Situation liegt bei dem 2,3,5-substituierten Thiophen **12** vor, dessen hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 313 nm durch das Ausweichen des chromophoren Systems vor den sterischen Wechselwirkungen mit dem zusätzlichen Benzylrest in 3-Position des Thiophens verursacht werden könnte.

Ein deutlicher Einfluss der Lage des Stickstoffatoms auf die Absorptionswellenlänge ist dagegen im Fall der elektronenreichen, pyridyl-substituierten Thiophene **5l** bis **5n** zu erkennen, wobei die bathochrome Verschiebung mit der stärker werdenden elektronischen Kommunikation vom 3-Pyridyl- über den 2-Pyridyl- zum 4-Pyridylsubstituenten zunimmt. Das [2,2':5',2'']-Terthiophen (**5k**) weist bedingt durch die relativ hohe Elektronendichte und gute elektronische Kommunikation ebenfalls eine deutliche bathochrome Verschiebung der längstwelligen Adsorptionsbande zu einer Wellenlänge von 353 nm auf.

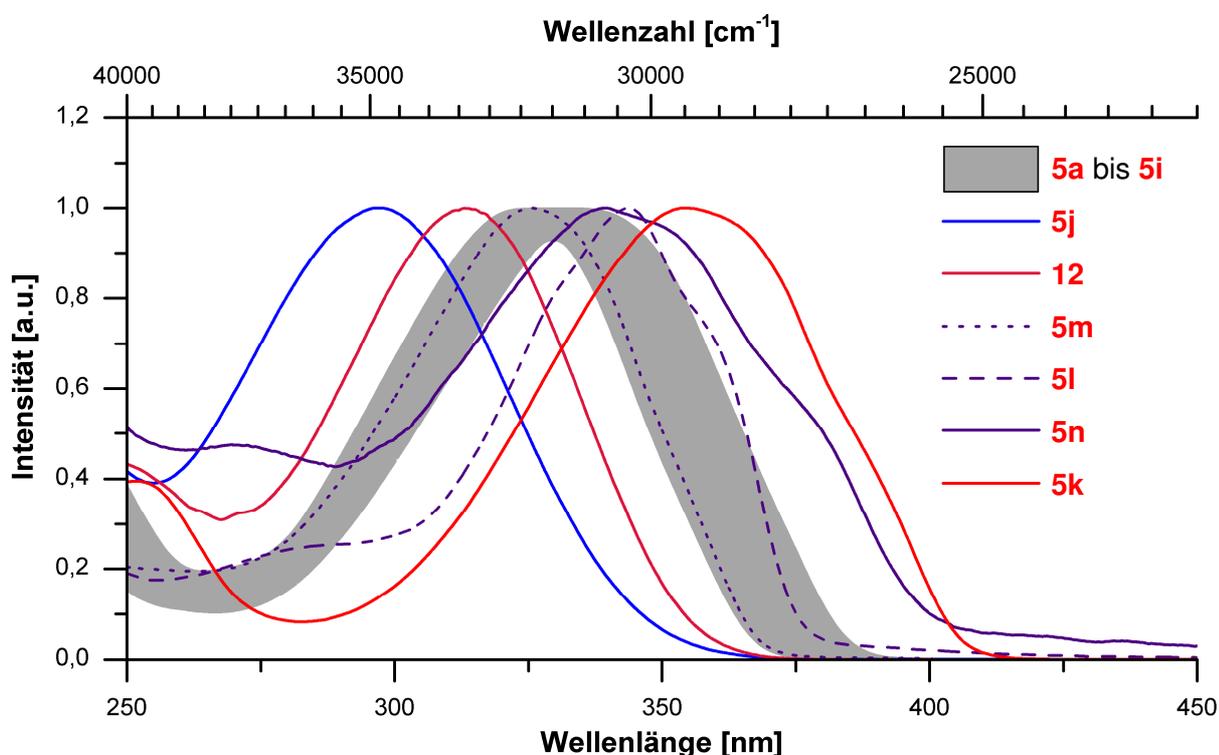


Abbildung 50: UV/Vis-Absorptionsspektren der monocyclisch substituierten 2,5-Di(hetero)arylthiophene **5a** bis **5n** (295 K, CH₂Cl₂).

Weiterhin wurden von den Di(hetero)arylthiophenen **5a** bis **5n** auch Fluoreszenzspektren aufgezeichnet. Als Anregungswellenlänge wurde jeweils das längstwellige Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum gewählt.

Die Maxima der intensivsten Emission liegen für die meisten monocyclisch substituierten Verbindungen (**5a**, **5c** bis **5h** und **5j**) wiederum in einem sehr schmalen Bereich zwischen 389 nm und 399 nm, wodurch sich für diese Verbindungen eine *Stokes*-Verschiebung von etwa 5000 cm^{-1} ergibt. Bemerkenswert ist, dass in allen Fluoreszenzspektren eine unterschiedlich deutliche, vibronische Strukturierung der Emission in zwei Emissionsbanden erkennbar ist, wobei die zweite, weniger intensive Emission um etwa 1000 bis 1500 cm^{-1} hypsochrom verschoben im Bereich von 367 bis 381 nm als Schulter zu erkennen ist. Die auf den Bereich von 0 bis 1 normierten Emissionsspektren dieser Verbindungen sind wiederum in Form eines umhüllenden Bereiches in Abbildung 51 dargestellt.

Eine deutliche bathochrome Verschiebung des gesamten Emissionsspektrums ist bei den Verbindungen mit stark elektronenschiebenden Resten in 4-Position des Phenylringes (**5b** und **5i**) zu erkennen, was auf einen verstärkten Einfluss dieser Position auf die elektronische Struktur des angeregten Zustandes im Vergleich zum Grundzustand hindeutet. Dies wird auch anhand der Reihe der Pyridyl-substituierten Verbindungen **5l** bis **5n** deutlich.

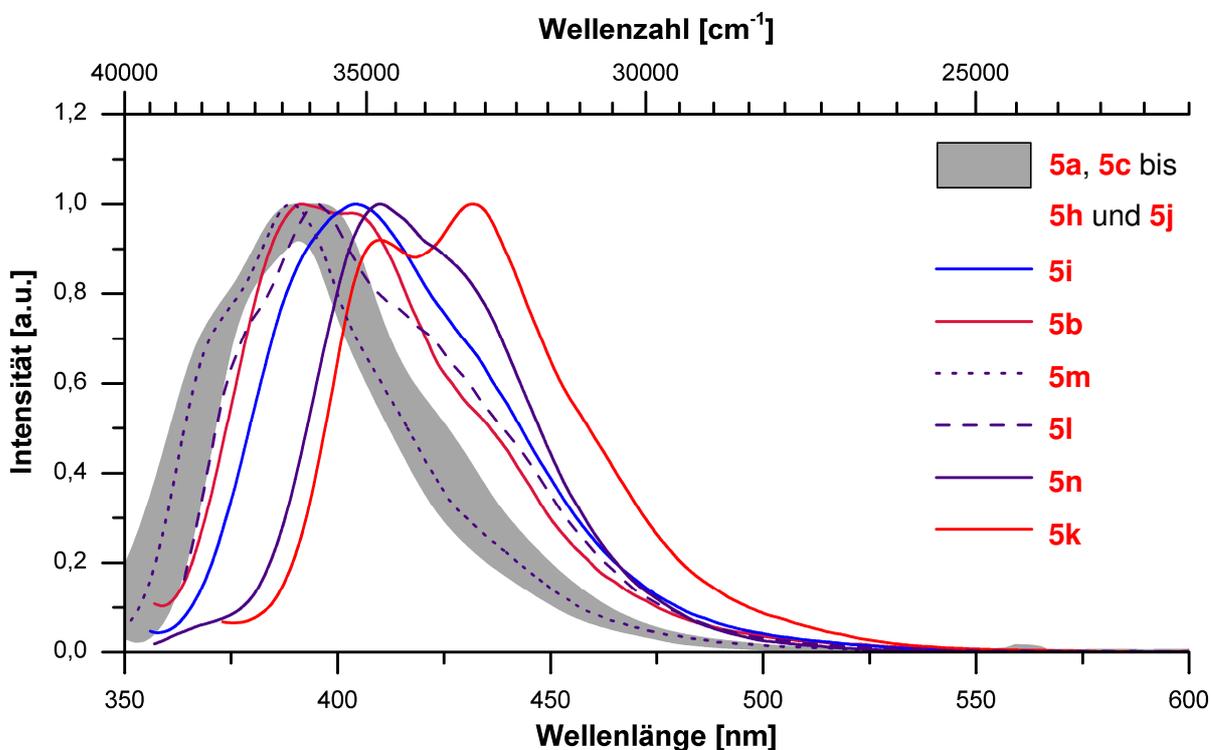


Abbildung 51: Fluoreszenzspektren der monocyclisch substituierten 2,5-Di(hetero)arylthiophene **5a** bis **5n** (295 K, CH_2Cl_2).

Die auf den Bereich von 0 bis 1 normierten Absorptions- und Emissionsspektren der polycyclisch substituierten Thiophene **5o** bis **5s** sind gemeinsam in Abbildung 52 dargestellt.

Im Falle des Bisindolyl-Thiophens **5o** ist die Absorptionsbande des zentralen Thiophen-Chromophors analog zu den 2- und 4-Pyridinylthiophenen leicht bathochrom verschoben. Auch die Wellenlängen der deutlich vibronisch strukturierten Emissionsmaxima der Verbindung liegen jeweils zwischen denen der beiden Pyridin-Derivate, was die Ähnlichkeit der elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verdeutlicht.

Die gegenüber dem Diphenylthiophen **5a** mit einem bzw. zwei weiteren, annelierten Benzolringen versehenen Derivate **5p** und **5q** zeigen keine Änderung des längstwelligen Absorptionsmaximums, während das zweifach Biphenyl-substituierte Derivat **5r** mit einer Absorption bei 355 nm deutlich bathochrom verschoben ist. Die Ursache für die verringerte Anregungsenergie bei Letzterem vermutlich in der größeren Längenausdehnung des konjugierten Systems zu finden. Ein ähnliches Verhältnis lässt sich im Fall der Emissionsspektren dieser Verbindungen beobachten, wobei die Banden der Verbindung **5r** in diesem Fall gegenüber den wiederum nahezu identischen Spektren der Verbindungen **5p** und **5q** hypsochrom verschoben sind. Hieraus ergibt sich gleichzeitig ein deutlicher Unterschied der *Stokes*-Verschiebung, die im Fall der anellierten Systeme bei etwa 8000 cm^{-1} liegt, während das biphenyl-substituierte Thiophen **5r** lediglich einen Wert von 3200 cm^{-1} aufweist. Dieser geringe Wert ist ein Hinweis auf die starre Molekülgeometrie des Thiophens **5r** im Vergleich zu den übrigen Thiophenen dar, da eine hohe *Stokes*-Verschiebung mit einer starken Änderung der Molekülgeometrie zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand korreliert.

Obwohl die Konjugationslänge des α -Quinquethiophens **5s** mit dem der Verbindung **5r** vergleichbar ist findet man mit einem Maximum der Absorption bei 416 nm eine wesentlich deutlichere bathochrome Verschiebung, die wie bereits im Fall des α -Terthiophens der hohen Elektronendichte und guten elektronischen Kommunikation der Thiopheneinheiten geschuldet ist. Das Emissionsspektrum der Verbindung ist in seiner Struktur mit dem der zweifach Biphenyl-substituierten Verbindung vergleichbar und zeigt eine nahezu identische, geringe *Stokes*-Verschiebung von 3300 cm^{-1} . Die starke vibronische Strukturierung stellt ebenfalls einen Hinweis auf die hohe Steifigkeit der beiden Systeme dar.

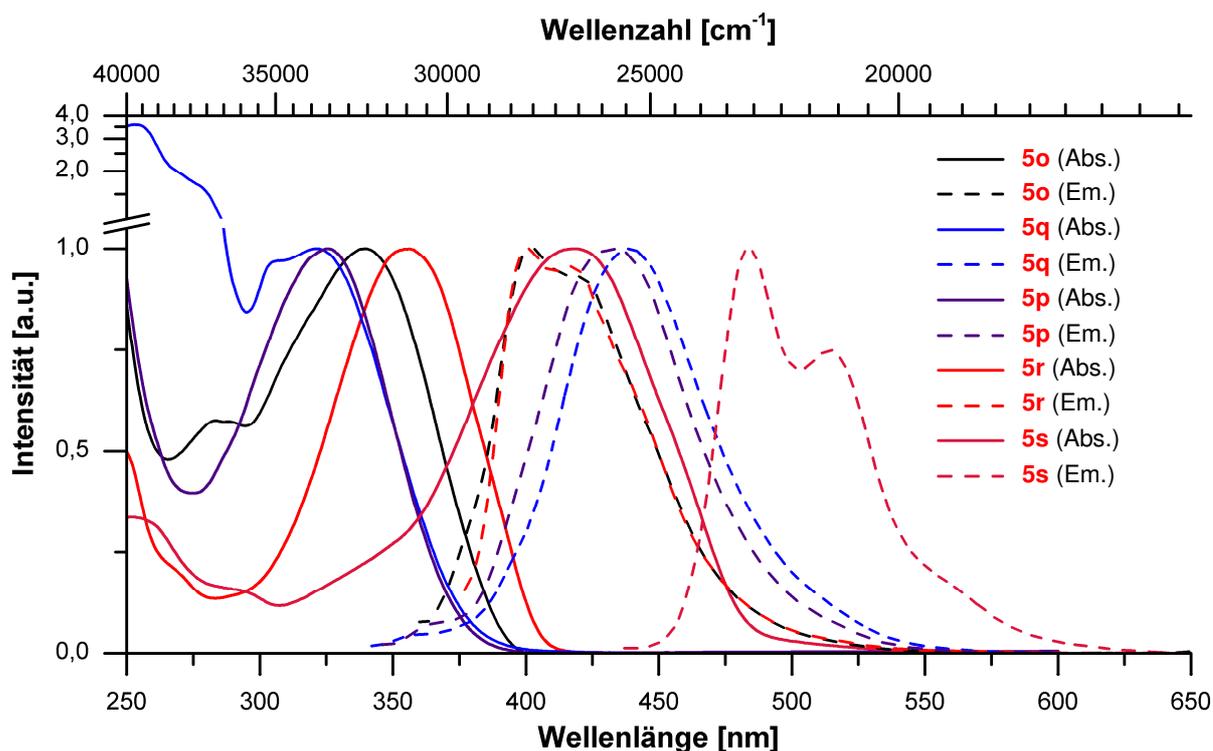


Abbildung 52: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Di(hetero)arylthiophene **5o** bis **5s**. (295 K, CH₂Cl₂).

Die auf den Bereich von 0 bis 1 normierten Absorptions- und Emissionsspektren der Phenothiazinyl-Thiophene **5t** bis **5v** sind gemeinsam in Abbildung 53 dargestellt. Die UV/Vis-Spektren dieser Verbindungen weisen jeweils vier Absorptionsbanden auf, von denen die drei kürzerwelligen den Phenothiazin-Einheiten und die längstwellige dem substituierten Thiophen zuzuordnen sind. Deutlich wird dies durch den Umstand, dass der Extinktionskoeffizient der längstwelligen Bande mit steigender Anzahl von Phenothiazin-Einheiten weitgehend konstant bleibt während die übrigen Extinktionskoeffizienten mit jeder Verlängerung der Phenothiazin-Oligomere weiter ansteigen. Die längstwellige Absorptionsbande des Thiophenfragmentes in den Verbindungen **5t** bis **5v** ist mit Wellenlängen von 395 nm bis 413 nm in allen drei Fällen gegenüber den ebenfalls elektronenreichen Thiophen-Derivaten **5l** bis **5o** deutlich bathochrom verschoben. Die Anzahl der Phenothiazin-Einheiten hat dabei keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage dieser Absorptionsbande, was durch die unterbrochene Konjugation des Phenothiazins im Grundzustand erklärt werden kann. Die Fluoreszenzspektren der Phenothiazinyl-Thiophene zeigen eine Emission im Bereich von 502 nm bis 521 nm, die somit ebenfalls deutlich bathochrom verschoben ist. Eine systematische Abhängigkeit von der Anzahl der Phenothiazin-Einheiten ist wiederum nicht zu erkennen.

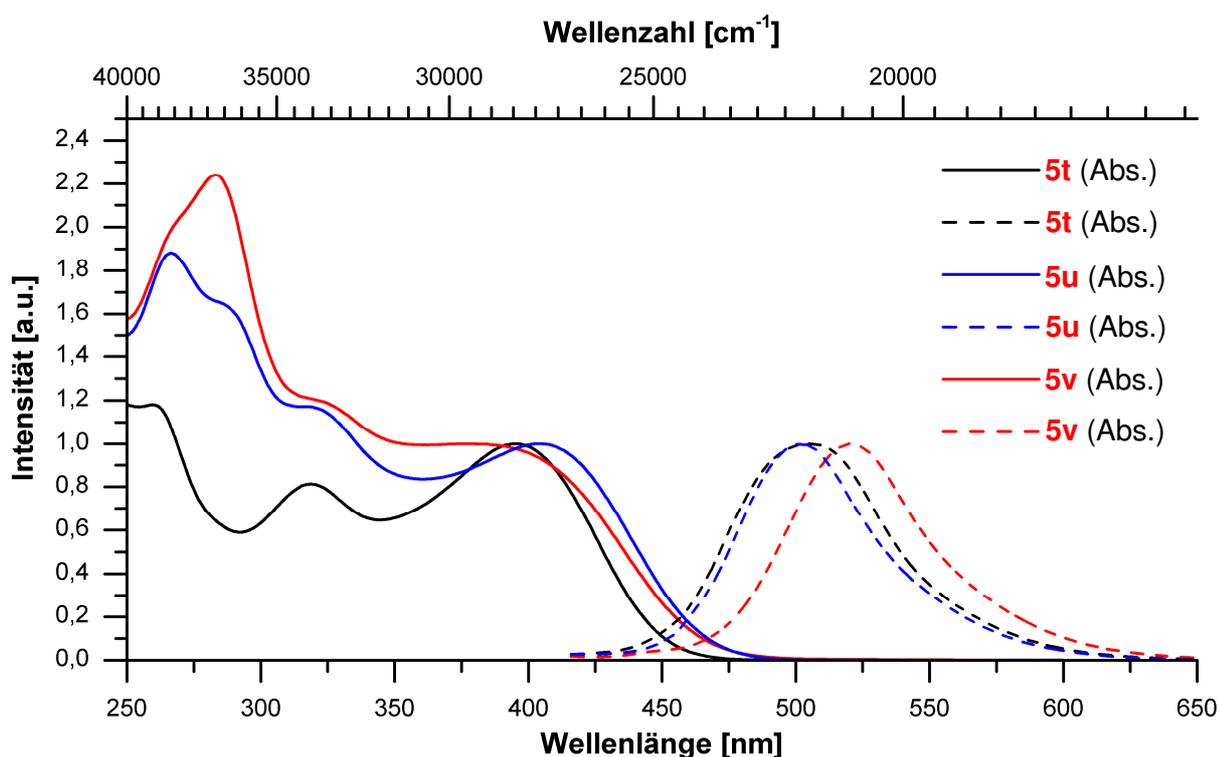


Abbildung 53: UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Phenothiazinyl-Thiophene **5t** bis **5v**. (295 K, CH₂Cl₂).

Die genaue Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima aller 2,5-Di(hetero)arylthiophene **5** sowie die sich daraus ergebenden *Stokes-Verschiebungen* sind zusammenfassend in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Di(hetero)arylthiophene **5** und **12**.

Eintrag	Thiophen	Absorption $\lambda_{\max, \text{Abs.}} [\text{nm}]^{[a]}$	Emission $\lambda_{\max, \text{Em.}} [\text{nm}] (\Phi_f) [\%]^{[a], [b]}$	<i>Stokes-Versch.</i> [cm ⁻¹]
1	5a	326	369 (sh), 391 (24) ⁸⁵	3600, 5100
2	5b	337	392 , 404	4200 , 4900
3	5c	333	379 (sh), 399	3600, 4900
4	5d	324	370 (sh), 389	3800, 5200
5	5e	332	381 (sh), 397	3900, 4900
6	5f	330	375 (sh), 394	3600, 4900
7	5g	329	374 (sh), 393	3700, 4900

[a]: Die fett gedruckten Absorptions- bzw. Emissionsmaxima wurden zur Berechnung der *Stokes-Verschiebung* verwendet. [b]: sh = shoulder; So bezeichnete Absorptionsbanden sind nur als Schulter eines benachbarten Signals erkennbar. Die ungefähre Lage dieser Absorptionsbanden wurde anhand der zweiten Ableitung des UV/Vis-Spektrums bestimmt. [c]: Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w).

Tabelle 8 (Fortsetzung): UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Di(hetero)arylthiophene **5** und **12**.

Eintrag	Thiophen	Absorption $\lambda_{\max, \text{Abs.}} [\text{nm}]^{[a]}$	Emission $\lambda_{\max, \text{Em.}} [\text{nm}] (\Phi_f) [\%]^{[a], [b]}$	Stokes-Versch. $[\text{cm}^{-1}]$
8	5h	332	378 (sh), 396	3700, 4900
9	5i	336	387 (sh), 404	3900, 5000
10	5j	298	367 (sh), 389	6300, 7900
11	5k	354	410 , 432 (6) ⁸⁶	3900 , 5100
12	5l	344	380 (sh), 396	2800, 3800
13	5m	285, 326	368 (sh), 389	3500, 5000
14	5n	271, 340	410 , 432 (sh)	5000 , 6300
15	5o	284, 340	403 , 417	4600 , 5400
16	5p	326	418 (sh), 432	6800, 7500
17	5q	253, 281 (sh), 303 (sh), 322	425 (sh), 440	7500, 8300
18	5r	356	401 , 418	3200 , 4200
19	5s	419	484 , 514 (28) ⁸⁶	3200 , 4400
20	5t	246, 260, 319, 395	506 (18) ^[c]	5600
21	5u	267, 293 (sh), 319 (sh), 405	502 (16) ^[c]	4800
22	5v	265 (sh), 284, 324 (sh), 378, 413 (sh)	521 (15) ^[c]	5000
23	12	313	376 (sh), 394	5400, 6600

[a]: Die fett gedruckten Absorptions- bzw. Emissionsmaxima wurden zur Berechnung der Stokes-Verschiebung verwendet. [b]: sh = shoulder; So bezeichnete Absorptionsbanden sind nur als Schulter eines benachbarten Signals erkennbar. Die ungefähre Lage dieser Absorptionsbanden wurde anhand der zweiten Ableitung des UV/Vis-Spektrums bestimmt. [c]: Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der phenothiazinhaltigen Verbindungen **5t** bis **5v** wurden bestimmt und zeigen nahezu identische Werte von $\Phi_f = 18\%$ bis $\Phi_f = 15\%$. Die erreichten Quantenausbeuten liegen im typischen Bereich der übrigen Thiophen- bzw. Oligothiophenderivate, bleiben jedoch im Falle der Bi- und Terphenothiazinyl-substituierten Verbindungen deutlich hinter denen reiner Phenothiazin-Oligomere zurück.¹⁴⁹ Diese Tatsache stellt einen weiteren Hinweis auf den maßgeblichen Einfluss des zentralen Thiophen-Systems auf die Fluoreszenz der Verbindungen **5t** bis **5v** dar.

3.3.7 Cyclovoltammetrie der 2,5-Di(hetero)arylthiophene

Die Thiophene **5p** bis **5q** sowie **5t** bis **5v**, die aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften als mögliche Materialien für die organische Elektronik in Betracht gezogen wurden, sollten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie auf ihre Redox Eigenschaften untersucht werden. Als Referenz wurden zusätzlich Cyclovoltammogramme des 2,5-Diphenylthiophens (**5a**) und 2,5-Di(biphenyl-4-yl)thiophens (**5r**) aufgenommen.

Im Falle der carbocyclisch substituierten Derivate **5a**, **5p** und **5q** zeigen die Cyclovoltammogramme jeweils eine reversible Erstoxidation in einem engen Bereich zwischen $E_{1/2} = 1274$ mV und $E_{1/2} = 1395$ mV an (Abbildung 54 und Tabelle 9), deren Halbstufenpotentiale erwartungsgemäß mit der steigenden Anzahl von annelierten Benzolringen abnehmen. Ursache hierfür ist die ansteigende Elektronendichte innerhalb dieser Reihe von Verbindungen. Weiterhin ist im Fall der Mehrkernaromaten **5p** und **5q** mit einem Abstand von etwa 300 mV eine zweite reversible Oxidation zu erkennen.

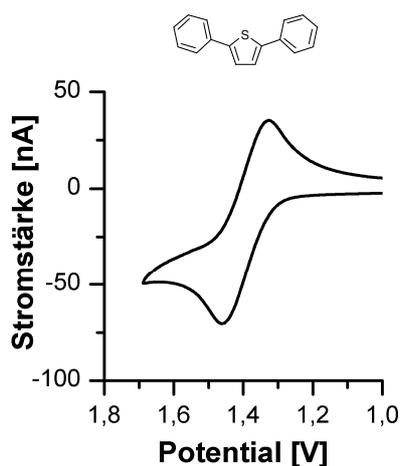
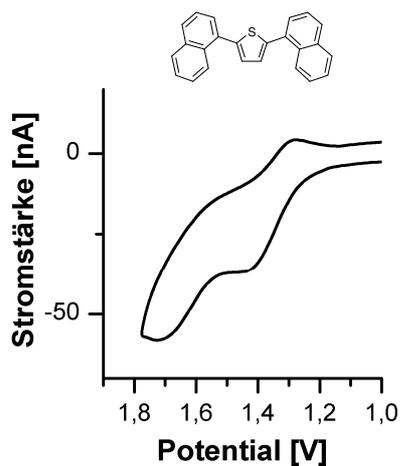
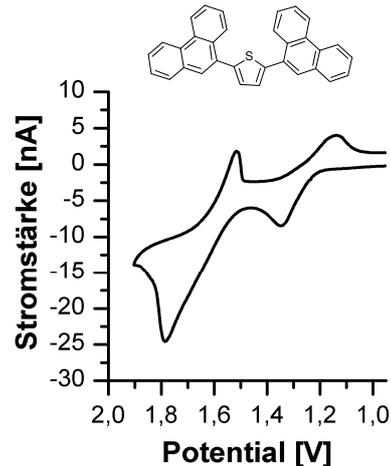
a) Verbindung **5a**b) Verbindung **5p**c) Verbindung **5q**

Abbildung 54: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **5a**, **5p** und **5q** (CH_2Cl_2 , 20°C , $v = 100$ mV/s, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Das 2,5-Bis(phenothiazinyl)thiophen **5t** zeigt zwei mit einem Abstand von etwa 100 mV dicht aufeinander folgende, reversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2} = 645$ mV und $E_{1/2} = 755$ mV (Abbildung 55b und Tabelle 9), die der Oxidation der beiden im Molekül vorhandenen Phenothiazin-Einheiten entsprechen. Im Vergleich zu den Thiophenen **5p** und **5q** sind die Oxidationspotentiale durch die sehr elektronenreichen Phenothiazinyl-Substituenten stark kathodisch verschoben. Die Aufspaltung in zwei separate Oxidations- und Reduktionswellen zeigt darüber hinaus eine vorhandene elektronische Kommunikation zwischen den Phenothiazin-Substituenten an. Weiterhin sind beginnend ab etwa $E_{1/2} = 1380$ mV weitere Oxidationsvorgänge zu erkennen, die jedoch von der beginnenden Oxidation des

Lösungsmittels überlagert werden und deshalb nicht exakt zu bestimmen sind (Abbildung 55a). Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Zweitoxidationen der beiden Phenothiazin-Einheiten.

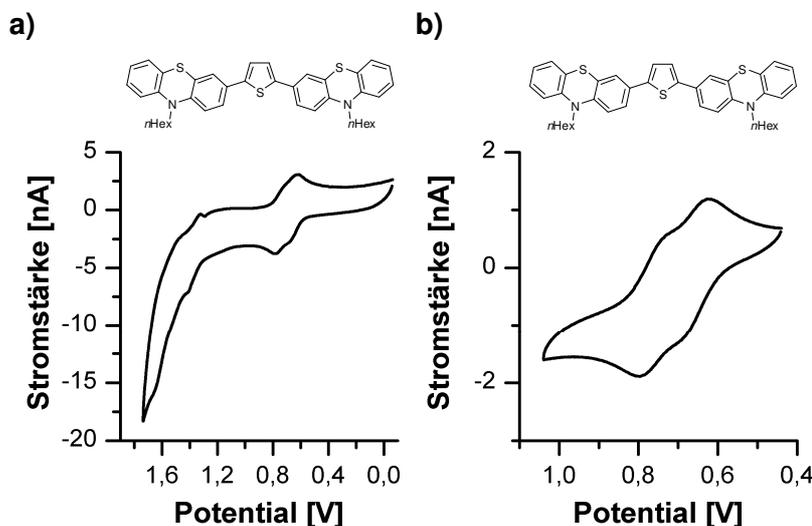


Abbildung 55: Cyclovoltammogramme der Verbindung **5t** (CH_2Cl_2 , 20°C , Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, a: $v = 100$ mV/s, b: $v = 50$ mV/s).

Das Halbstufenpotential der Erstoxidation der ersten Phenothiazin-Einheit ist im Fall des 2,5-Bis(diphenothiazinyl)thiophens **5u** durch die gegenüber **5t** weiter erhöhte Elektronendichte mit einem Wert von $E_{1/2} = 618$ mV erwartungsgemäß stärker kathodisch verschoben (Abbildung 56 und Tabelle 9).

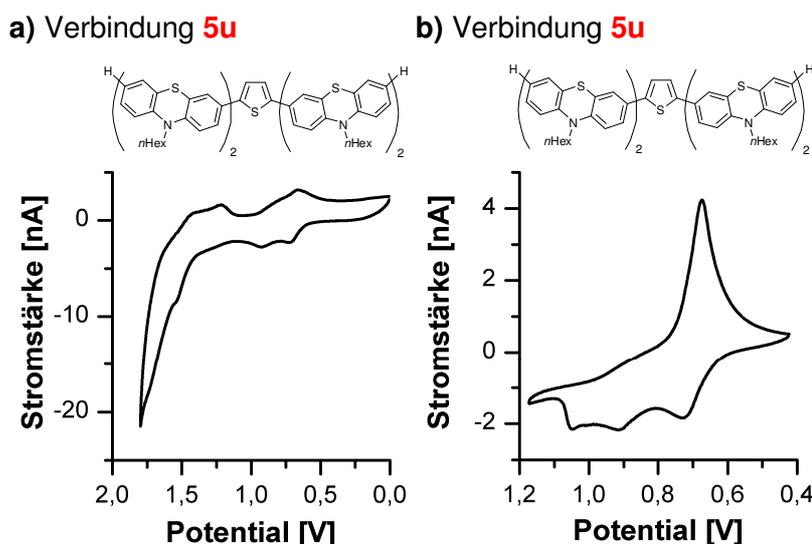


Abbildung 56: Cyclovoltammogramme der Verbindung **5u** (CH_2Cl_2 , 20°C , Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, a: $v = 100$ mV/s, b: $v = 50$ mV/s).

Die darauf folgenden Oxidationsvorgänge der übrigen Phenothiazin-Einheiten liegen sehr dicht beieinander und bilden nahezu kontinuierliche Oxidations- bzw. Reduktionswellen bis etwa 1000 mV, sodass keine genaue Bestimmung der einzelnen Halbstufenpotentiale möglich ist. Durch Vergleich der in Abbildung 56 dargestellten Cyclovoltammogramme der Verbindung **5u** wird darüber hinaus eine starke Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Redoxwellen von der Wahl der Grenzpotentiale deutlich. Wie bereits im Falle der Verbindung **5t** sind beginnend ab etwa 1200 mV weitere Redoxvorgänge zu erkennen.

Im Fall des 2,5-Bis(triphenothiazinyl)thiophens **5v** bestimmen schließlich häufig irreversible Prozesse die Gestalt der Cyclovoltammogramme. Dies tritt besonders deutlich bei Messungen mit einem positiven Grenzpotential deutlich über den vermuteten Halbstufenpotentialen der Phenothiazin-Einheiten in Erscheinung (Abbildung 57a). Der im ersten Cyclus (schwarze Kurve) erkennbare, kontinuierliche Oxidationsbereich zwischen 500 mV und 1000 mV zeigt keine zugehörige Reduktionswelle oder -bereich und weicht im zweiten Cyclus (rote Kurve) vollständig einer neuen Oxidationswelle bei etwa 1350 mV, die im dritten Cyclus (blaue Kurve) schließlich durch noch weiter anodisch verschobene Oxidationswellen ersetzt ist. Eine mögliche Erklärung stellen die Reaktionen der cyclovoltammetrisch erzeugten reaktiven Thiophenyl-Radikalkationen dar, die in der Vergangenheit bereits an verschiedenen Systemen beobachtet werden konnte.⁸⁷

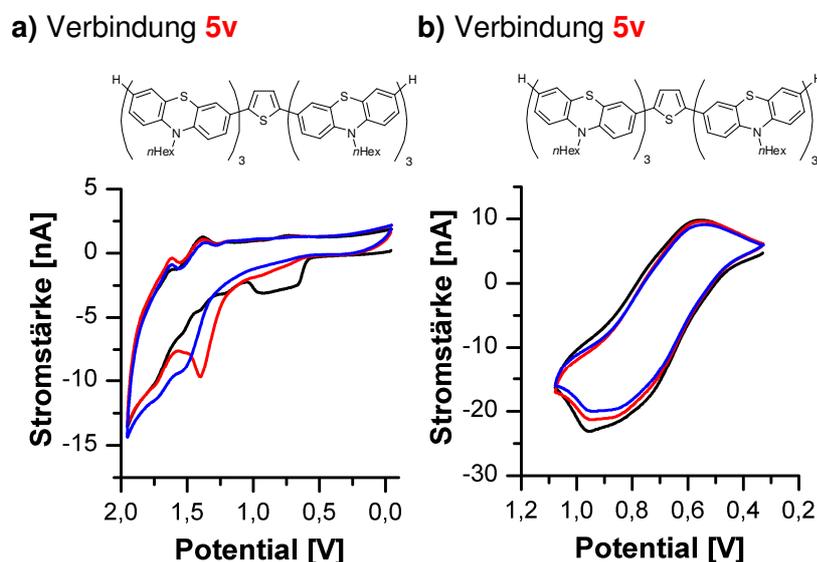


Abbildung 57: Cyclovoltammogramme der Verbindung **5v**. (CH_2Cl_2 , 20 °C, Leitsalz: $\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, $v = 100 \text{ mV/s}$).
 = 1. Cyclus, = 2. Cyclus, = 3. Cyclus.

Bei Wahl eines niedrigen positiven Umkehrpotentials nahe 1000 mV konnten verwertbare Cyclovoltammogramme erhalten und das Halbstufenpotential der Erstoxidation zu $E_{1/2} = 545 \text{ mV}$ bestimmt werden. Eine Strukturierung in einzelne Oxidations- und Reduktionswellen ist jedoch nicht auszumachen, auch ist trotz des verringerten

Umkehrpotentials noch ein deutlicher Abbau der oxidierten Spezies erkennbar (Abbildung 57b).

Die Halbstufenpotentiale der genannten Thiophen-Derivate sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Elektronische Eigenschaften der 2,5-Di(hetero)arylthiophene **5a** und **5p** bis **5v**.

Eintrag	Thiophen	$E_{1/2}$ (Ox.) [mV]	Eintrag	Thiophen	$E_{1/2}$ (Ox.) [mV]
1	5a	1395	4	5t	645, 755
2	5p	1367, 1651	5	5u	618-1012 ^[a] , 1318-1521 ^{[a],[b]}
3	5q	1274, 1656	6	5v	545-954 ^[b]

[a]: Die Oxidations- bzw. Reduktionswellen sind nicht einzeln aufgelöst und überlagern zu einem Bereich. [b]: Der Wert beschreibt die Lage einer Oxidationswelle ohne erkennbare Reduktionswelle.

Um eine mögliche Eignung der dargestellten und cyclovoltammetrisch untersuchten Thiophen-Derivate für die organische Elektronik abschätzen zu können, wurde aus den photophysikalischen und cyclovoltammetrischen Daten die Lage der Grenzorbitale dieser Verbindungen sowie deren Abstand berechnet. Die wichtigsten Ausgangsgrößen sowie die errechneten Größen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Um die gewonnenen Daten abzusichern und eine Grundlage zur Vorausberechnung der elektronischen Eigenschaften vergleichbarer Moleküle zu schaffen, sollte die energetische Lage der Grenzorbitale durch DFT-Rechnungen untersucht und mit auf Basis von experimentell bestimmten Daten gewonnenen Werten verglichen werden. Hierzu wurde ausgehend von einer mittels des PRODRG-Servers⁸⁸ voroptimierten Molekülgeometrie eine Strukturoptimierung mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem *Pople* Basissatz 6-311G^{*92} im Programmpaket Gaussian03⁹⁰ durchgeführt. Hieraus lässt sich die theoretisch bestimmte Lage des HOMO und LUMO direkt ablesen.

Zur Bestimmung der entsprechenden Werte auf Basis von experimentellen Daten wurde zunächst die Lage des jeweiligen HOMOs nach einer von *Pommerehne et al.* beschriebenen Methode mittels Gleichung 1 aus dem cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenpotential der Erstoxidation berechnet.⁸⁹

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{1/2} (\text{Ox. 1}) + 4.8 \text{ eV}) \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Wert -4.8 eV stellt hierbei die HOMO-Energie des verwendeten Standards Ferrocen in Bezug auf das Vakuumniveau dar. Er setzt sich aus dem Wert -4.6 eV des

Standardelektrodenpotentials der Normalwasserstoffelektrode (NHE, engl.: „normal hydrogen electrode“) gegenüber dem Vakuumniveau und dem Wert 0.2 V für Ferrocen in Bezug auf die NHE zusammen.

Der energetische Abstand der Grenzorbitale wurde anhand der photophysikalischen Daten als Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt. Dieses Vorgehen beruht auf der Annahme, dass die hierbei ermittelte Wellenlänge oder -zahl eine gute Näherung der energieärmsten photonischen Anregung und damit des HOMO-LUMO-Abstandes ΔE_{00} darstellt.

Die energetische Lage der LUMOs wurde schließlich durch Addition des jeweiligen HOMO-Energieniveaus und des zugehörigen HOMO-LUMO-Abstandes bestimmt.

Die errechneten Energien sind gemeinsam mit den auf Basis von experimentell bestimmten Daten gewonnenen Werten in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Berechnete Lage der Grenzorbitale ausgewählter Thiophene **5** auf Basis von experimentellen Daten oder DFT-Rechnungen.

Eintrag	Thiophen	$E_{1/2}(\text{Ox. 1})$ [mV] ^[a]	ΔE_{00} [cm ⁻¹] ^[b]	HOMO [eV]		LUMO [eV]		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV]	
				exp. ^[c]	ber. ^[d]	exp. ^[c]	ber. ^[d]	exp. ^[c]	ber. ^[d]
1	5a	1395	27778	-5.75	-5.69	-2.30	-1.53	3.44	4.16
2	5p	1367	26631	-5.72	-5.69	-2.42	-1.60	3.30	4.09
3	5q	1274	26385	-5.62	-5.69	-2.35	-1.62	3.27	4.07
4	5r	1233	25840	-5.58	-5.54	-2.38	-1.74	3.20	3.80
5	5s	700 ^[e]	21436	-5.05	-5.19	-2.39	-2.19	2.66	3.00
6	5t	645	22272	-5.00	-4.97	-2.23	-1.74	2.76	3.50
7	5u	618	21786	-4.97	-4.97	-2.27	-1.43	2.70	3.54
8	5v	545	21459	-4.90	-4.95	-2.23	-1.53	2.66	3.43

[a]: Halbstufenpotential der ersten Oxidation. [b]: Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren. [c]: Berechnet aus experimentellen photophysikalischen und cyclovoltammetrischen Daten. [d]: Auf Basis von DFT-Rechnungen im Programmpaket Gaussian03⁹⁰ mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem Pople Basissatz 6-311G^{*92} bestimmter Wert. [e]: Wert wurde der Literatur entnommen.^{80d}

Für die Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale zeigt sich eine gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten und der errechneten Werte mit einer maximalen Abweichung von 0.06 eV sowie eine gute Korrelation mit den Halbstufenpotentialen der Erstoxidation (Abbildung 58a, blaue Punkte und blaue Gerade).

Wesentlich größere Differenzen von bis zu 0.82 eV ergeben sich für die Lage der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale, was vermutlich teilweise auf einen systematischen Fehler durch die nur näherungsweise Bestimmung des HOMO-LUMO-Abstandes aus den photophysikalischen Daten zurückzuführen ist. Eine reine Fehlbestimmung des Wertes für ΔE_{00} kann die Abweichungen nicht vollständig erklären, da diese im Umkehrschluss einer Abweichung von bis zu 6600 cm^{-1} entsprechen würden. Eine entsprechende absolute Abweichung zwischen experimentell bestimmten und errechneten Werten ergibt sich in der Folge auch für die den Abstand der Grenzorbitale $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Die relative Tendenz der HOMO-LUMO-Abstände wird jedoch von den berechneten Werten dennoch gut wiedergegeben wie die Korrelation mit den experimentell bestimmten Daten zeigt (Abbildung 58b).

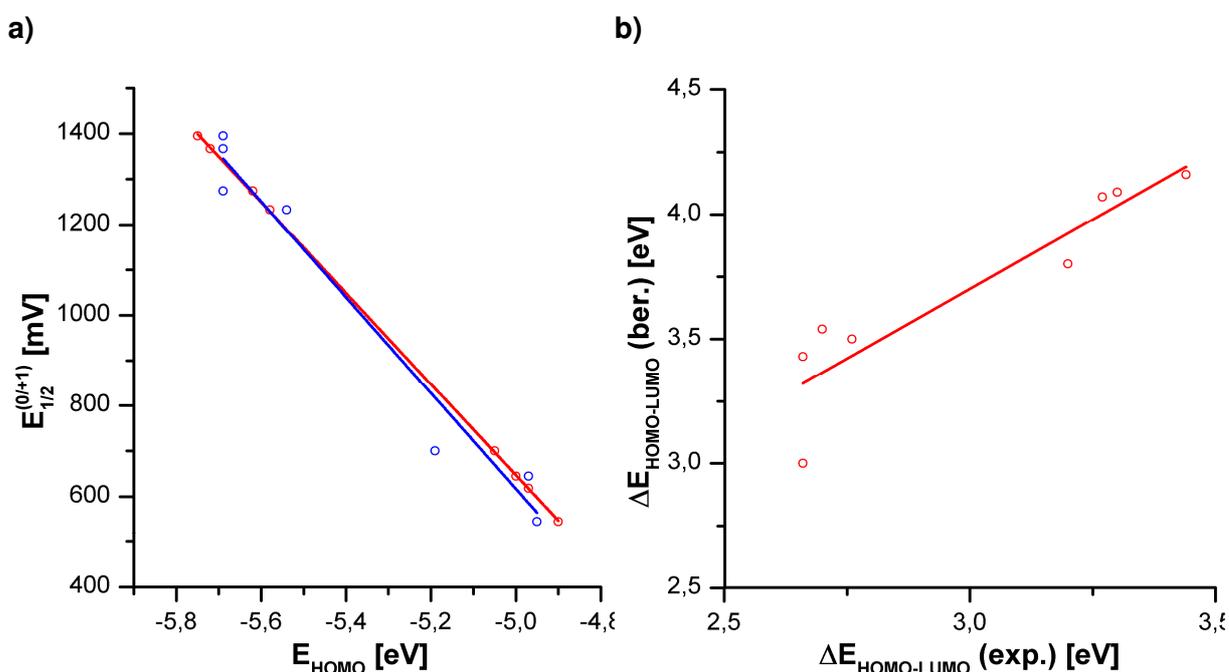


Abbildung 58: (a) Korrelation der experimentell ermittelten Halbstufenpotentiale der Erstoxidation mit den berechneten (■) und experimentellen (■) HOMO-Energieniveaus. (b) Korrelation des berechneten HOMO-LUMO-Abstandes mit den experimentell bestimmten Werten.

Eine auffällige Ausnahme bildet hierbei das Wertepaar des Quinquethiophens **5s**, dessen Halbstufenpotential als Einziges der Literatur entnommen wurde und daher unter möglicherweise abweichenden Bedingungen bestimmt wurde.

Die Thiophene **5a** sowie **5p** bis **5s** weisen mit Werten kleiner als -5.0 eV gut stabilisierte HOMOs auf, wodurch sie besonders als Materialien für p-Kanal FETs mit einer besonders hohen on/off-ratio in Frage kommen. Der HOMO-LUMO-Abstand von mehr als 3.20 eV (experimentell) bzw. 3.80 eV (berechnet) stellt einen tolerierbaren Wert für diese Anwendung

dar und begünstigt gleichzeitig eine hohe Stabilität der Materialien in einer oxidativen Umgebung.⁹³

Die Phenothiazinyl-Thiophene **5t** bis **5v** weisen verhältnismäßig geringe Abstände ihrer Grenzorbitale und die für Phenothiazine typische bereitwillige und reversible Bildung von Radikalkationen auf, wodurch diese Substanzen als interessante Materialien für Lochleiter in der organischen Elektronik in Frage kommen.

Im Rahmen der theoretischen Betrachtung der Grenzorbitale mittels DFT-Rechnungen wurde jeweils zunächst eine Strukturoptimierung vorgenommen, wobei sich im Fall der Verbindung **5v** eine interessante, wellenförmige bis leicht helikale Struktur ergab (Abbildung 59).

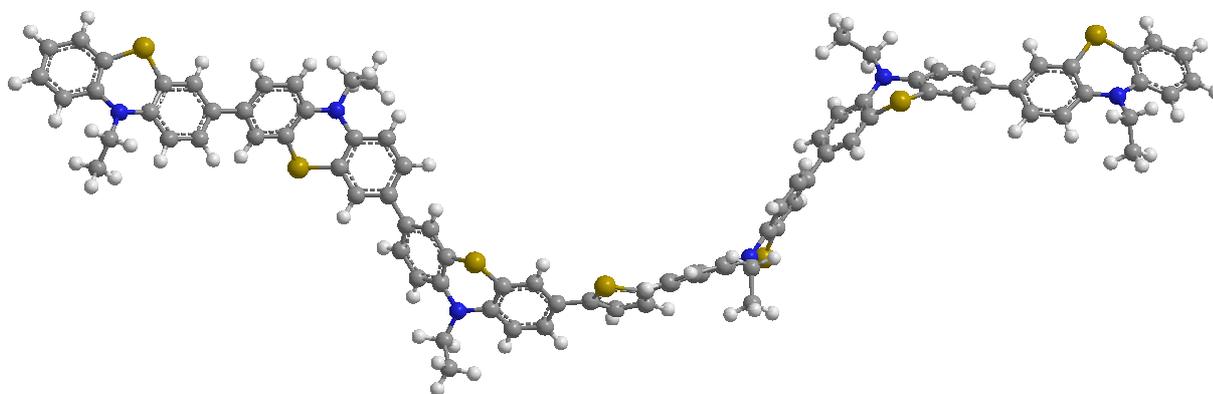


Abbildung 59: Mittels DFT-Rechnungen optimierte Geometrie der Verbindung **5v**. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmpakets Gaussian03⁹⁰ mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem *Pople* Basissatz 6-311G⁹² bestimmt.

3.4 Phenothiazinderivate zur Adsorption an Goldoberflächen

3.4.1 Literaturübersicht Phenothiazine auf Goldoberflächen

3.4.1.1 Selbstorganisierte Phenothiazin-Monolagen

Die Herstellung von selbstorganisierten Monolagen (SAMs; engl.: „self assembled monolayers“) von Phenothiazin-Derivaten auf wohldefinierten, leitfähigen Untergründen und deren Untersuchung hinsichtlich ihrer elektrochemischen sowie topologischen Eigenschaften ermöglicht eine tiefe Einsicht in die elektronischen Charakteristika sowie intermolekulare Wechselwirkungen dieses vielseitigen Heterocyclus auf molekularer Ebene. Insbesondere die Molekularelektronik profitiert von der Möglichkeit, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter präzise definierten Bedingungen wie einer bekannten Bindungsstelle, einer messbaren Schichtdicke und Orientierung der Moleküle sowie einem berechenbaren Bindungswinkel untersuchen zu können.

Beginnend mit ersten Arbeiten im Jahr 1987 erschien in den folgenden Jahren bis 1996 eine Reihe von Veröffentlichungen der Arbeitsgruppen um *Svetlićić*, *Clavilier* und *Chevalet*, in denen SAMs des Phenothiazin-Derivates Methyleneblau auf einem Substrat von Schwefelbeschichteten Gold- oder Platinelektroden abgeschieden wurden (Abbildung 60a).⁹⁴

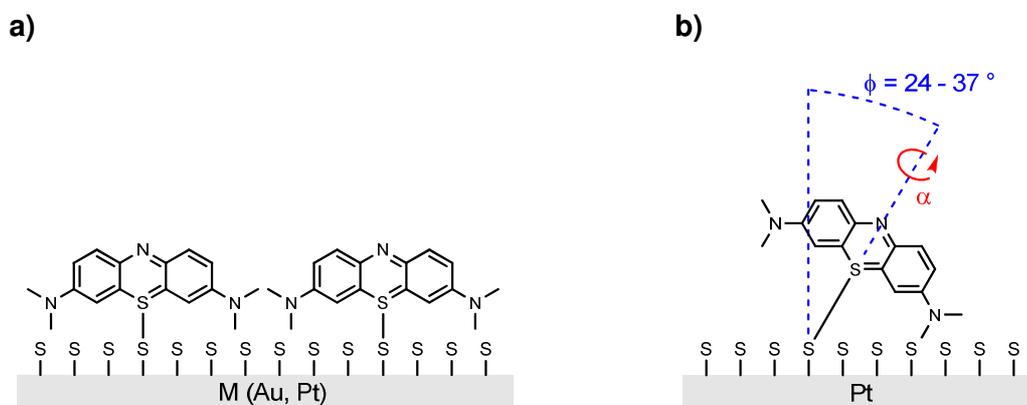


Abbildung 60: a) Methyleneblau-SAM auf einer schwefelbeschichteten Metallelektrode nach *Svetlićić*, *Clavilier* und *Chevalet*.⁹⁴ b) Bestimmung des Neigungswinkels der Moleküle mittels SHG nach *Campbell et al.*⁹⁵

Die Chemisorption der Moleküle fand hierbei über das Schwefel-Atom des Phenothiazins durch die elektrochemische Ausbildung einer Disulfid-Brücke mit der Schwefel-Oberfläche statt. Weitere Untersuchungen zeigten den Erhalt der Elektroaktivität auf der Oberfläche an und legten die in Abbildung 60a dargestellte senkrechte Anordnung der Phenothiazin-Grundkörper zur Oberfläche nahe. Im Jahr 1990 untersuchten *Campbell et al.* die von *Svetlićić*, *Clavilier* und *Chevalet* eingeführten SAMs mittels der Oberflächen-

Frequenzverdopplung (SHG; engl.: „resonant molecular second harmonic generation“) und stellten dabei eine Abhängigkeit der Neigung der Moleküle von ihrer Packungsdichte fest (Abbildung 60b).⁹⁵ Geringe Belegungen der Oberfläche führten dabei zu einer stärkeren Neigung und höheren Werten von ϕ von bis zu 37° , wobei die Rotation um die S-N-Achse des Phenothiazins entsprechend der Abbildung 60b konstant als $\alpha = 0^\circ$ angenommen wurde.

Im Jahr 2006 berechneten *Turcu et al.* verschiedene mögliche Geometrien der Adsorption von Phenothiazin-Thiolen an einer Au{111}-Oberfläche, wobei die Anknüpfung an die Goldoberfläche über eine Alkylthiol-Funktionalität am Stickstoffatom des Phenothiazin-Gerüsts geschehen sollte.⁹⁶ Unter Vernachlässigung eventueller Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen erwiesen sich hierbei die Anordnungen mit einer parallelen Anordnung der beiden Phenylringe des Phenothiazins zur Au{111}-Oberfläche als die energetisch günstigsten Varianten (Abbildung 61a und b), während die senkrechte Ausrichtung (Abbildung 61c) oder gar die Anbindung über das Schwefelatom des Phenothiazin-Gerüsts (Abbildung 61d) eine wesentlich geringere, theoretische Stabilisierung zeigten.

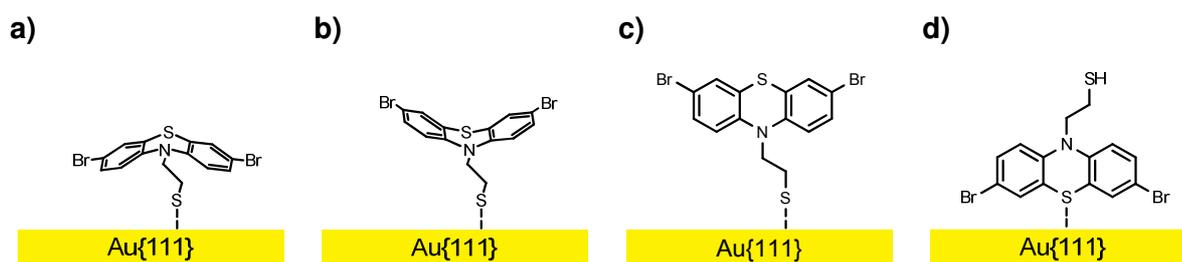


Abbildung 61: Schematische Darstellung der von *Turcu et al.* berechneten Geometrien, geordnet von der energiegunstigsten Anordnung (a) zur ungünstigsten (d).⁹⁶

Im Jahr 2010 erschienen zwei Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe *Müller*, in denen unterschiedliche (Oligo)Phenothiazinyl-Thiole an einer Au{111}-Oberfläche chemisorbiert und mittels Ellipsometrie auf ihre Schichtbildungseigenschaften untersucht wurden (Abbildung 62).⁹⁷

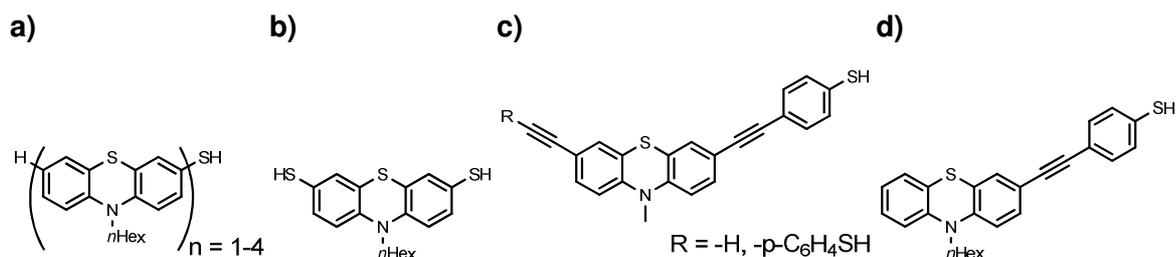


Abbildung 62: Phenothiazin-Thiole zur Adsorption an Au{111}-Oberflächen nach *Müller et al.*.⁹⁷

Die Phenothiazin-Thiole wurden ausgehend von den thioacetylierten Derivaten in Anwesenheit einer Au{111}-Oberfläche *in situ* freigesetzt (Abbildung 63a) und bildeten durch Selbstorganisation Monolagen mit einer um etwa 23° geneigten Ausrichtung der Molekülachse relativ zur Senkrechten (Abbildung 63b).

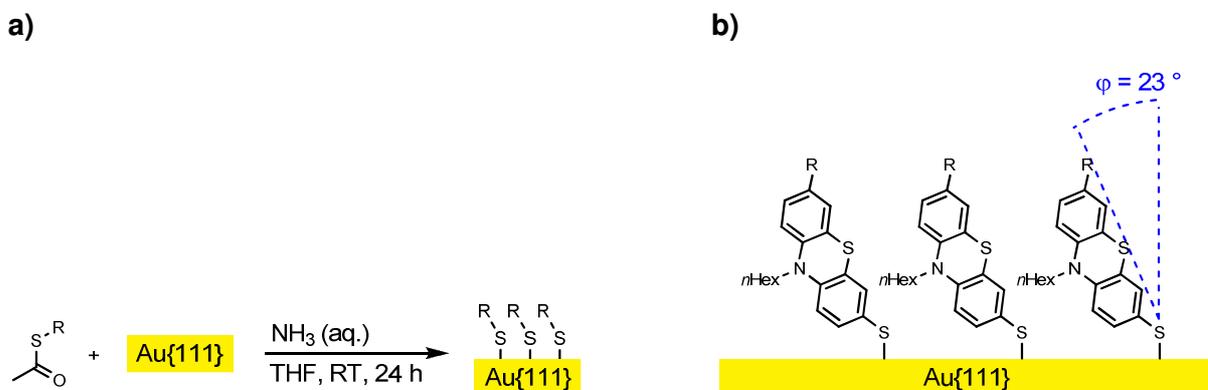


Abbildung 63: a) *In situ*-Freisetzung und Chemisorption eines Thiols. b) Anordnung der Phenothiazin-Derivate auf der Goldoberfläche.⁹⁷

Hierbei zeigten im Falle der direkt am Phenothiazin-Grundgerüst substituierten Derivate (Abbildung 62a, b) alle Varianten mit ungeradzahlgiger Anzahl von Phenothiazin-Einheiten gute Selbstorganisations-Eigenschaften, während die Adsorption der Derivate mit zwei oder vier Phenothiazin-Einheiten Schichten mit einer geringeren als der erwarteten Dicke ausbildeten. Unter den mit einem Phenylacetylen-Spacer versehenen Derivaten lieferten die 10-methylierten Phenothiazine (Abbildung 62c) gute Monolagen, während das 10-hexylierte Derivat wiederum deutlich dünnere Schichten ausbildete (Abbildung 62d).

3.4.1.2 Trialkylstannane zur Oberflächenmodifikation

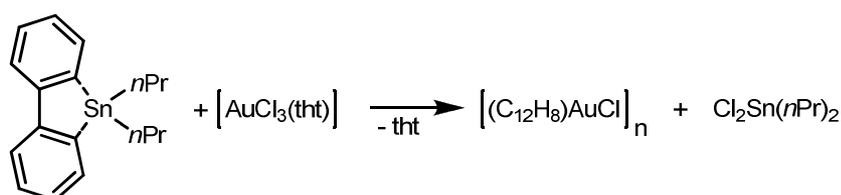
Während die Synthese von organischen Trialkyl-Zinnverbindungen durch deren Einsatz in der *Stille*-Kupplung weit verbreitet und gut untersucht ist finden sich jedoch außerhalb dieses Themengebietes nur wenige Berichte über die Verwendung dieser Substanzen.⁹⁸

Eine naheliegende Begründung hierfür liegt in der hohen Toxizität von derartigen Stannanen, weshalb wenn möglich vor allem in anwendungsnahen Bereichen meist auf weniger problematische Alternativen ausgewichen wird. Insbesondere die reaktiveren Derivate mit kurzkettigen Alkylresten wie dem häufig verwendeten Methylrest weisen eine drastisch höhere Toxizität im Vergleich zu *n*-Butyl-substituierten Varianten auf.⁹⁹

Vor allem seit Beginn des vergangenen Jahrzehnts finden Trialkylstannane jedoch vermehrt auch Anwendungen außerhalb von *Stille*-artigen Kreuzkupplungsreaktionen, wobei ihre hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser sowie anderen Einflüssen bei gleichzeitig guter Toleranz vieler funktioneller Gruppen ausgenutzt wird. Viele bekannte Transmetallierungs-

reagenzien sind im Vergleich häufig sehr instabil und wenig tolerant gegenüber funktionellen Gruppen (lithium-, magnesium-, kupfer- oder zinkorganische Verbindungen) oder weisen eine geringere Tendenz zu Transmetallierungsreaktionen auf (bor- oder siliziumorganische Verbindungen).

Speziell bei der Übertragung organischer Reste an Gold-Ionen oder Atome zeigen Zinnverbindungen gute Ergebnisse. Ein frühes Beispiel hierfür stellt die Arbeit von *Usón et al.* aus dem Jahr 1980 dar, bei der ein Gold(III)-Komplex ausgehend von einem Dibenzostannol gewonnen wurde (Schema 40).^{100a}



Schema 40: Ein Zinnorganyl als Transmetallierungsreagenz an Gold(III).^{100a}

Weitere Veröffentlichungen zu Transmetallierungs- bzw. Ligandenaustauschreaktionen zwischen verschiedenen Zinn- und Goldspezies finden sich bis in die heutige Zeit (2005, 2011).^{100b, c}

Erste Ergebnisse zu der Transmetallierung von organischen Resten an Gold-Oberflächen wurden kürzlich von den Arbeitsgruppen um *Breslow* und *Venkataraman* vorgestellt.¹⁰¹ Die in Abbildung 64 dargestellten Stannane wurden hierbei mittels STM-basierten break-junction-Experimenten auf ihren elektrischen Leitwert (G) hin untersucht.

a) $G = 0.12 G_0$ ($n=1$)

b) $G = 0.90 G_0$ ($n=1$)

c) $G = 0.17 G_0$

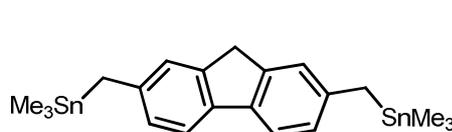
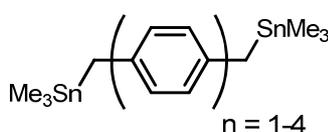
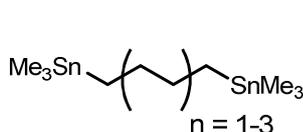


Abbildung 64: Stannane für STM-break-junction-Experimente nach *Breslow* und *Venkataraman*.¹⁰¹

Der Leitwert der zwischen zwei Goldelektroden adsorbierten Moleküle (Abbildung 64a) lag in ersten Experimenten um etwa eine Größenordnung höher als die vergleichbarer Moleküle mit Methylsulfid-, Amin- oder Phosphanterminus.^{101a, 102} Innerhalb der Stannane wiesen erwartungsgemäß die *para*-Xylol-Derivate (Abbildung 64b) einen wiederum um den Faktor 10 höheren Leitwert als die vergleichbaren rein aliphatischen Verbindungen (Abbildung 64a) auf und nähert sich damit der Größenordnung eines Leitwertquants ($G_0 = 2e^2/h$) an.

Darüber hinaus wurden Trialkylstannane auch erfolgreich zur Modifikation von Siliziumdioxid-Oberflächen verwendet. In den von *Toupance et al.* veröffentlichten Arbeiten zeigten die Verbindungen dabei unter identischen Bedingungen eine vollständigere Chemisorption als vergleichbare Trichlorsilane (Abbildung 65).¹⁰³

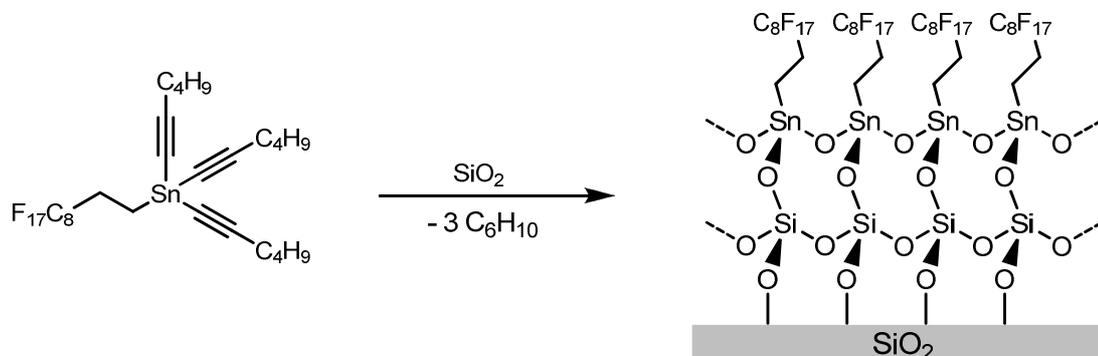


Abbildung 65: Funktionalisierung einer Silica-Oberfläche mittels einer Trialkylzinn-Verbindung nach *Toupance et al.*¹⁰³

3.4.1.3 Eigenschaften und Reaktivität des [C₆₀]Fullerens

Die Fullerene bilden eine Reihe von sphärischen, ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Molekülen mit einem Hohlraum in ihrem Zentrum und bilden eine dritte, metastabile Modifikation des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant. Eine frühe Vorhersage der Existenz derartiger Verbindungen wurde in den Arbeiten von *Osaka et al.* bereits im Jahr 1970 getroffen.¹⁰⁴ Der experimentelle Nachweis gelang erstmalig 1985 den später mit einem Nobelpreis bedachten *Kroto, Curl* und *Smalley*.¹⁰⁵ Heute sind verschiedene stabile Fullerene mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen zwischen 60 und 100 bekannt, wobei das [C₆₀]Fulleren aus 60 Kohlenstoffatomen das bei weitem Bekannteste und am besten Untersuchte darstellt (Abbildung 66).

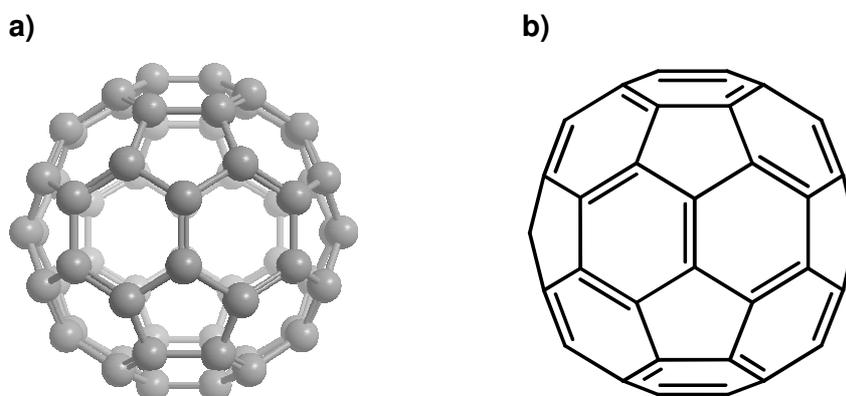
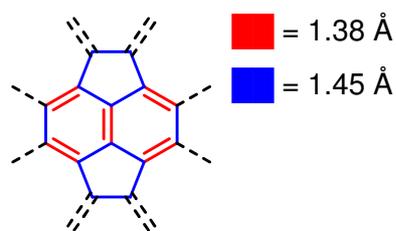


Abbildung 66: a) Vollständige, dreidimensionale Darstellung des [C₆₀]Fullerens. b) Vereinfachte Darstellung des [C₆₀]Fullerens ohne rückwärtige Atome und Bindungen.

Das annähernd sphärische $[C_{60}]$ Fulleren ist aus zwanzig Sechsringen und zwölf Fünfringen aufgebaut die ein hochsymmetrisches, abgestumpftes Ikosaeder mit der Symmetriegruppe I_h bilden. Hierbei sind die zwölf Fünfringe isoliert und jeweils von fünf Sechsringen umgeben, wodurch die von *Hite et al.* vorhergesagte Destabilisierung durch annelierte Fünfringe vermieden wird.¹⁰⁶ Während das Molekül in den frühen Arbeiten noch als sphärischer Aromat mit 30 vollständig delokalisierten π -Elektronen betrachtet wurde, konnten im Jahr 1991 durch Kristallstrukturanalysen Unterschiede in der Länge von Bindungen zwischen zwei annelierten Sechsringen und denen zwischen annelierten Sechs- und Fünfringen ausgemacht werden (Abbildung 67a),¹⁰⁷ was auf lokalisierte Bindungen mit Einfach- bzw. Doppelbindungscharakter hinweist. Das $[C_{60}]$ Fulleren ist somit nach *Hirsch* aus Cyclohexatrien-Fragmenten und [5]Radialen-Fragmenten aufgebaut und stellt damit eher ein konjugiertes Polyen dar (Abbildung 67b und c).¹⁰⁸

a) Bindungslängen



b) Cyclohexatrien-Fragment c) [5]Radialen-Fragment

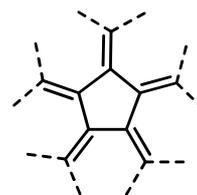
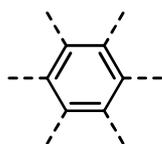


Abbildung 67: Bindungslängen (a) und Strukturfragmente (b und c) innerhalb des $[C_{60}]$ Fullerens.

Die ausschließlich sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome weichen aufgrund der sphärischen Anordnung von ihrer planaren Geometrie ab und sind deshalb einer gewissen Spannungsenergie ausgesetzt. Durch diese Verlagerung der Elektronendichte in Richtung des Zentrums des $[C_{60}]$ Fullerens entsteht ein Elektronendefizit auf der Außenseite, was in Kombination mit dem entarteten, energetisch niedrig liegenden LUMO und LUMO+1 zu einer deutlichen Elektrophilie und einer leichten Reduzierbarkeit bis zum Hexaanion führt (Abbildung 68).^{109, 110}

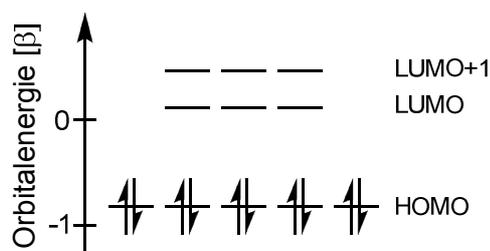


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem Energielevel-Diagramm des $[C_{60}]$ Fullerens.¹⁰⁹

Die Reaktivität des $[C_{60}]$ Fullerens gegenüber Nucleophilen ermöglicht unterschiedliche nucleophile Additionsreaktionen oder die Umsetzung in einer Vielzahl von pericyclischen Reaktionen.¹¹¹ Die Tatsache, dass hierbei zwangsläufig eine der olefinischen Doppelbindungen aufgebrochen werden muss und so zwei der gespannten sp^2 -Zentren in zwei besser stabilisierte sp^3 -Zentren übergeführt werden trägt zusätzlich zu der Triebkraft dieser Reaktionen bei. Ein zentrales Problem aller genannten Reaktionen an $[C_{60}]$ Fulleren ist die Möglichkeit der mehrfachen Umsetzung und damit die Bildung komplexer Produktgemische. Durch den überstöchiometrischen Einsatz des Fulleren und eine Reaktionsführung bei hoher Verdünnung können diese Nebenreaktionen jedoch weitgehend unterbunden werden.¹¹²

Nucleophile Additionsreaktionen am $[C_{60}]$ Fulleren finden bevorzugt als 1,2-Additionen entlang der quasi-lokalisierten Doppelbindungen zwischen zwei annelierten Sechsringen, den so genannten [6,6]-Bindungen, statt. Auf diese Weise wird die Reorganisation des übrigen konjugierten Systems unter Ausbildung ungünstiger Doppelbindungen zwischen einem Fünfring und einem Sechsring ([5,6]-Bindungen) vermieden (Abbildung 69).¹⁰⁸

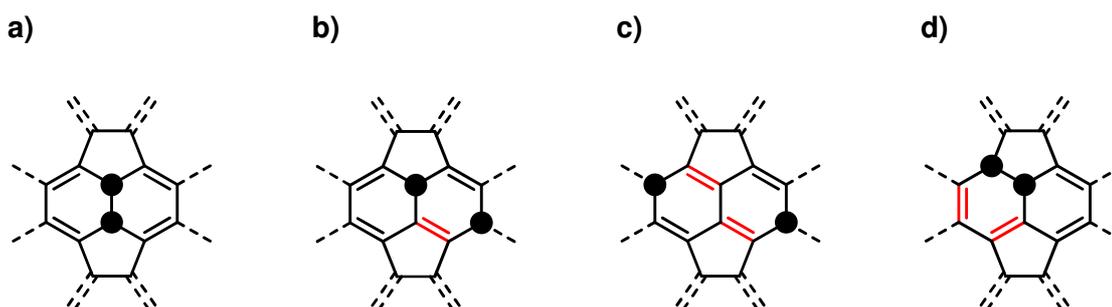


Abbildung 69: a) 1,2- b) 1,4- und c) 1,6-Addition an eine [6,6]-Bindung sowie d) 1,2-Addition an eine [5,6]-Bindung des $[C_{60}]$ Fullerens. Auftretende, ungünstige [5,6]-Bindungen wurden jeweils rot markiert.

Die Ausbildung der ungünstigeren Additionsprodukte (Abbildung 69b und c) wird nur dann beobachtet, wenn der sterische Anspruch des addierten Nucleophils keine 1,2-Addition zulässt. Ein Beispiel hierfür stellt die Addition von Brom dar, die lediglich 1,4-Additionsprodukte liefert.¹¹³

Neben der erwähnten Addition von Brom können auch die Halogene Chlor und Fluor mit Fulleren zur Reaktion gebracht werden, wobei definierte Polyadditionsprodukte erhalten werden können.^{114a-c} Durch Fluorierung kann sogar das perfluorierte, jedoch instabile Molekül mit der Summenformel $C_{60}F_{60}$ erhalten werden.^{114d}

Durch die Addition von verschiedenen Organometallverbindungen wie Organolithium- und Grignardverbindungen sind C-C-Knüpfungen am $[C_{60}]$ Fulleren möglich, die so eine weitere

Funktionalisierung ermöglichen (Abbildung 70a). Hierbei wird zunächst das Kohlenstoff-nucleophil auf das Fulleren übertragen und so ein Anion generiert, welches durch verschiedene Elektrophile, wie zum Beispiel H^+ , abgefangen werden kann.¹¹⁵

Eine Variante dieser Reaktionen stellt die in Abbildung 70b1 dargestellte *Bingel*-Reaktion dar, bei der CH-acide α -Halogenverbindungen nach Deprotonierung nucleophil an das Fulleren addieren und in einem zweiten Schritt durch Substitution des Brom-Atoms zu den dargestellten Cyclopropan-Derivaten cyclisieren.¹¹⁶ Identische Strukturen können auch durch eine [2+1]-Cycloaddition eines Carbens mit einer [6,6]-Bindung des Fulleren erreicht werden, wobei auf diesem Weg zusätzlich Heterocyclen und Metallacyclen zugänglich sind (Abbildung 70b2).¹¹⁷

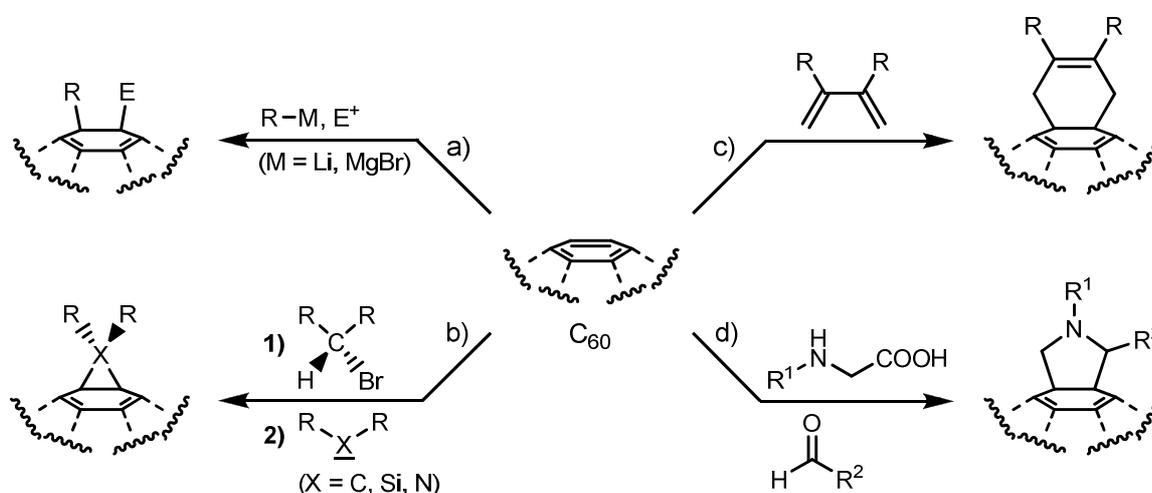


Abbildung 70: Beispiele für Reaktionen des $[C_{60}]$ Fullerens.

Darüber hinaus ist eine Vielzahl weiterer pericyclischer Reaktionen wie [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen am Fulleren bekannt.¹¹¹ Ein wichtiges Beispiel hierzu stellt die *Diels-Alder*-Reaktion eines Diens mit einer [6,6]-Bindung als Dienophil dar, die teils für Reaktionen am Fulleren sehr gute Ausbeuten liefern, häufig jedoch durch das Auftreten einer *Retro-Diels-Alder*-Reaktion limitiert sind (Abbildung 70c).¹¹⁸

Sehr häufig werden auch [3+2]-Cycloadditionen zur Funktionalisierung von Fulleren verwendet. Hierbei können verschiedene 1,3-dipolare Verbindungen wie Diazomethane,¹¹⁹ Azide,¹²⁰ Azomethin-Ylide,^{143a+b} Nitriloxide¹²¹ sowie verschiedene ungesättigte Cyclopropan-derivate^{122, 117a} zum Einsatz kommen. Auf diese Weise können substituierte Pyrazolino-, Triazolino-, Pyrrolidino- und Isoxazolino $[C_{60}]$ fullerene oder im Fall der Reaktion mit Cyclopropan-Derivaten auch rein carbocyclische Cyclopentane oder -pentene erhalten werden.

Eine spezielle [3+2]-Cycloaddition stellt die *Prato*-Reaktion dar, in der eine α -Aminosäure zunächst *in situ* mit einem Aldehyd kondensiert und nach Decarboxylierung die dipolare Azomethin-Spezies bildet (Abbildung 70d). Diese kann nun mit einer [6,6]-Bindung des [C₆₀]Fullerens zu einem Pyrrolidino-[C₆₀]Fulleren cyclisieren. Bei Verwendung von Formaldehyd ($R^2 = H$) können mit dieser Methode spiegelsymmetrische Derivate erhalten werden.

3.4.1.4 Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diaden

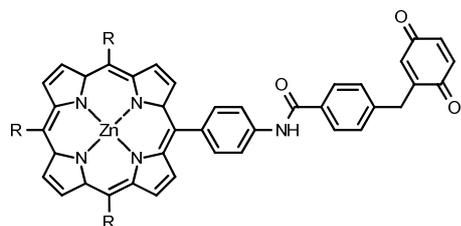
Aufgrund der aus seiner außergewöhnlichen Struktur resultierenden elektronischen Eigenschaften eignet sich [C₆₀]Fulleren gut für den Einsatz in der molekülbasierten Elektronik. Wichtig ist hierbei vor allem die schnelle, leichte und reversible Reduktion aufgrund der energetisch niedrigen, je dreifach entarteten LUMOs bis zum Hexaanion, durch die sich das Molekül ideal als Elektronenakzeptor einsetzen lässt. Bedingt durch die ikosaedrische Geometrie weist [C₆₀]Fulleren nur eine geringe Reorganisationsenergie λ beim Übergang zum reduzierten Zustand auf, was laut der *Marcus*-Theorie die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung erhöht.^{123b}

Beim Einsatz eines [C₆₀]Fullerens in einer Donor-Akzeptor-Diade führt die hohe Geschwindigkeit der Elektronenübertragung auf das Fulleren nach einer äußeren Stimulation zu einer schnellen Ladungstrennung. Da die anschließende Rekombination der Ladungen im invertierten *Marcus*-Bereich erfolgt, ist diese verlangsamt und damit die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands erhöht. Durch diese Eigenschaften sind Donor-Akzeptor-Diaden auf Basis von [C₆₀]Fulleren interessante Moleküle für Anwendungen in der Molekularelektronik wie organischen Solarzellen zur Energiegewinnung.

Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) in Donor-[C₆₀]Fulleren-Diaden, der zur effizienten Umwandlung von Lichtenergie des sichtbaren Spektrums in elektrische Energie genutzt werden kann, ist in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht worden.¹²³ Hierbei wurden wegen ihrer optischen Eigenschaften häufig Porphyrin-Systeme als Donorkomponente verwendet, da diese durch ihre breiten und intensiven Absorptionsbanden im sichtbaren Lichtspektrum eine effiziente Nutzung des Sonnenlichtes versprechen.^{123c}

Im Jahr 1996 konnten *Imahori et al.* durch den direkten Vergleich der in Abbildung 71a dargestellten Porphyrin-Benzochinon-Diade mit einer Porphyrin-[C₆₀]Fulleren-Diade (Abbildung 71b) erstmals einen experimentellen Beleg für die theoretisch vorhergesagten, positiven Eigenschaften des Fulleren in PET-Systemen liefern.¹²⁴

a)



b)

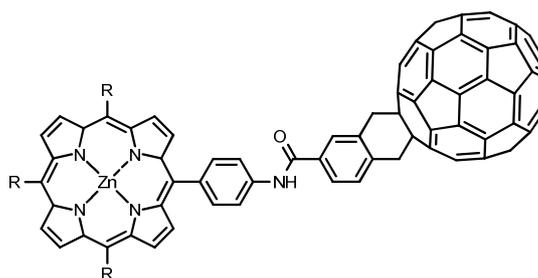


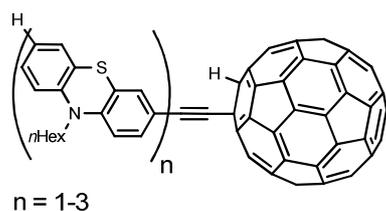
Abbildung 71: Vergleich zweier Porphyrin-Akzeptor-Diaden nach *Imahori et al.*¹²⁴

So zeigte die fullerenhaltige Verbindung trotz praktisch identischen Aufbaus der beiden Diaden mit $k_{CS} = 9.0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ eine um den Faktor 6 schnelleren Ladungstransfer und mit $k_{CR} = 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ eine um den Faktor 50 langsamere Ladungsrekombination als die Porphyrin-Benzochinon-Diade. Dieser deutliche Unterschied entspricht den durch die *Marcus*-Theorie vorhergesagten Eigenschaften des $[C_{60}]$ Fullerens in derartigen Systemen (*vide supra*).

Darüber hinaus wurde eine große Anzahl weiterer Elektronen-Donoren wie Amine,^{123a} kondensierte Polyaromaten,^{123a} Übergangsmetallkomplexe,^{123a} Carotinoide,^{123a} Ferrocen,^{123a} Phthalocyanine, Tetrathiafulvalen^{123b}, Oligophenylvinylene^{123d} und Oligothiophene¹²⁵ mit $[C_{60}]$ Fulleren verknüpft und auf ihre mögliche Verwendbarkeit in der organischen Photovoltaik untersucht.

Auch phenothiazinhaltige Diaden mit einem $[C_{60}]$ Fulleren als Elektronenakzeptor konnten bereits erfolgreich dargestellt werden. Eine erste Arbeit auf diesem Gebiet stellt die Veröffentlichung von *N. Bucci* in der Arbeitsgruppe *Müller* aus dem Jahr 2006 dar, in der Mono- bis Terphenothiazine durch nucleophile Addition einer Organometallverbindung oder die pericyclische *Prato*-Reaktion mit Fulleren zu den in Abbildung 72 dargestellten Diaden umgesetzt wurden.^{126a, b}

a)



b)

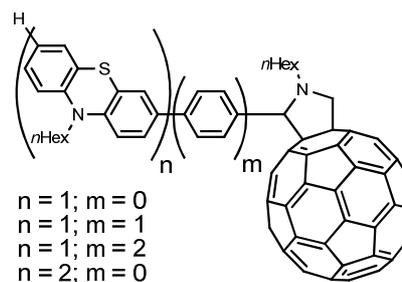


Abbildung 72: Phenothiazin- $[C_{60}]$ Fulleren-Diaden nach *Müller et al.*^{126a, b}

Bei allen dargestellten Verbindungen wurde im Grundzustand eine vollständige elektronische Entkopplung des Phenothiazin-Donors von dem Fulleren-Akzeptor festgelegt. Durch Vergleich der Intensitäten der Fluoreszenz der Phenothiazin-Chromophore mit denen der zugehörigen Diaden wurde in allen Fällen eine deutliche Fluoreszenzlösung mit einem Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzmaxima zwischen $4.5 \cdot 10^9$ und 3.5 festgestellt. Da in der Fluoreszenzspektroskopie ebenfalls kein Energietransfer beobachtet werden konnte ist deshalb von einem photoinduzierten Elektronentransfer vom Phenothiazin-Donor auf den [C₆₀]Fulleren-Akzeptor auszugehen.

Nahezu zeitgleich erschien die Veröffentlichung von *Moribe et al.*, in der die in Abbildung 73a dargestellten Phenothiazin-Fulleren-Diaden mit einem flexiblen, nichtkonjugierten Linker mittels transients Absorptionsspektroskopie untersucht wurden.^{126c} Durch Messungen unter Einfluss eines Magnetfeldes konnte hierbei in Benzonitril die Beteiligung des angeregten Triplett-Zustandes an dem beobachteten PET festgestellt werden, während dieser Effekt in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol völlig ausblieb. Sehr ähnliche Beobachtungen wurden anhand der in Abbildung 73b dargestellten, ebenfalls Phenothiazin-basierten Diade von *Kawauchi et al.* im Jahr 2008 vorgestellt.^{126d} Auch im Fall dieser mit weniger Rotationsfreiheitsgraden ausgestatteten Diade konnte ein PET nachgewiesen werden, wobei ein intermediär gebildeter, angeregter Triplettzustand wiederum nur in polaren Lösungsmitteln beobachtet wurde.

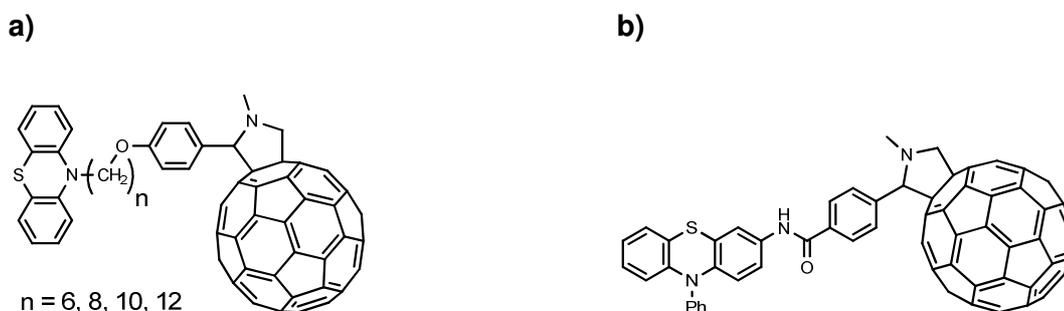
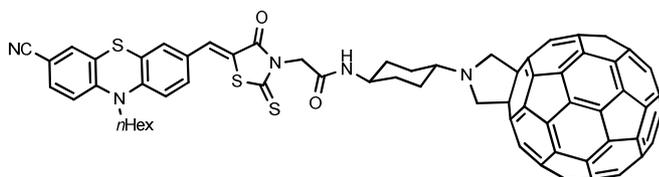


Abbildung 73: Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diaden nach *Moribe et al.* und *Kawauchi et al.*^{126c,d}

Die Synthese einer Phenothiazin-basierten Diade mit im Vergleich zu den bislang vorgestellten Derivaten deutlich bathochrom verschobener Adsorption wurde im Rahmen der Dissertation von *M. Hauck* in der Arbeitsgruppe *Müller* ebenfalls im Jahr 2008 veröffentlicht (Abbildung 74).¹⁴¹ Die dargestellte Verbindung zeigt ebenfalls eine elektronische Entkopplung im Grundzustand und eine schnelle Löschung der Fluoreszenz im angeregten Zustand, weshalb ein PET angenommen werden kann. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums begünstigt effizientere Photovoltaik auf Basis dieser Verbindung, da ein wesentlich größerer Teil des Sonnenspektrums zur Anregung verwendet werden kann.

Ein Beispiel für ein vollständiges photovoltaisches Element auf Basis einer einfachen Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade wurde von *Mi et al.* im Jahr 2011 vorgestellt.^{126d} Die mittels eines spin-coating-Verfahrens erzeugten Solarzellen erreichten trotz der nur sehr kurzwelligen Adsorption hierbei eine Effizienz der Energieumwandlung von bis zu 1.29 %.

a)



b)

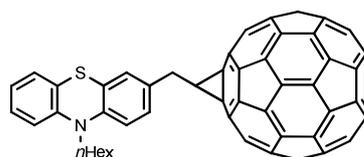


Abbildung 74: Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diaden nach *M. Hauck* und *Mi et al.*^{141, 126d}

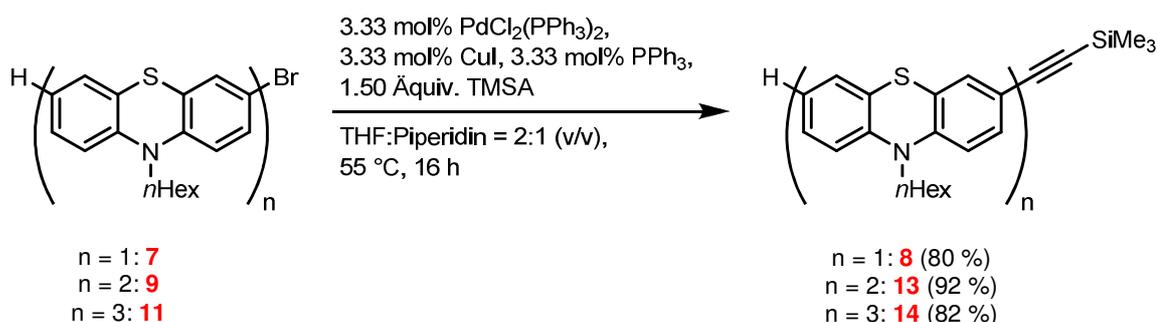
3.4.2 Synthese von thioacetylierten Phenothiazin-Derivaten

Aufbauend auf den in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Vorarbeiten und Erkenntnissen sollten im Folgenden einige Phenothiazin-Derivate mit Thioacetat-Terminus zur Adsorption an Goldoberflächen und anschließenden Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie dargestellt werden. Die Synthese einiger in diesem Kapitel vorgestellter Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit *J. Schlegel* im Rahmen der Betreuung seiner Bachelorarbeit durchgeführt und in dieser publiziert.¹²⁷

Eine wesentliche Anforderung an die synthetisierten Verbindungen stellt hierbei die möglichst fehlerfreie Ausbildung von SAMs auf einer Au{111}-Oberfläche dar, durch die eine mögliche Herstellung molekularelektronischer Bauelemente mit gleichbleibenden und vorhersagbaren Eigenschaften erst möglich wird. Die Selbstorganisation liefert in der Rastertunnelmikroskopie durch die ausgebildeten Strukturen darüber hinaus auch wertvolle Zusatzinformationen über die Wechselwirkung der aromatischen Moleküle untereinander und mit einer Au{111}-Oberfläche. Weiterhin ist eine Bandlücke zwischen HOMO und LUMO des Phenothiazins von weniger als 4.0 eV wünschenswert, da in diesem Fall eine genauere Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Moleküle in der Rastertunnelmikroskopie ermöglicht wird. Diese Anforderungen können einerseits durch einen Phenylacetylen-Spacer zwischen dem Phenothiazin-Körper und dem Thioacetat-Terminus erfüllt werden, welcher in vorangegangenen Arbeiten bereits erfolgreich in selbstorganisierenden Phenothiazin-Derivaten eingesetzt wurde und gleichzeitig die Bandlücke der Moleküle ausreichend weit absenkt.^{97a} Andererseits sollten möglichst (Oligo)Phenothiazine mit einer ungeraden Anzahl von Phenothiazin-Einheiten zur Adsorption

verwendet werden, da diese den Derivaten mit einer geraden Anzahl bei der Ausbildung von Monolagen überlegen sind.^{97b}

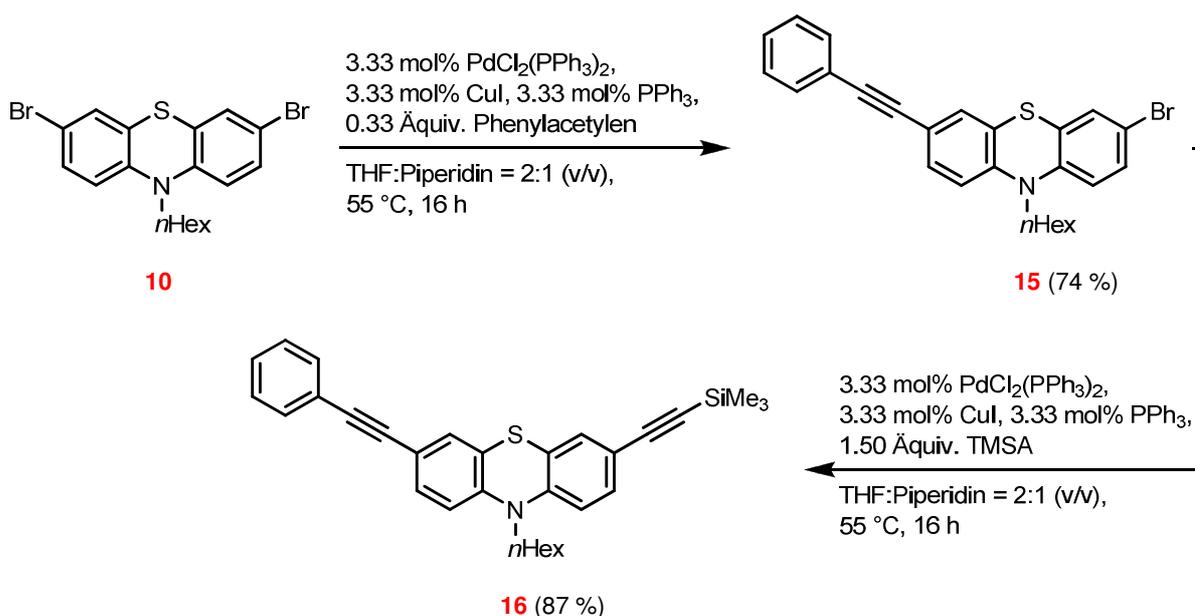
Zur Synthese einiger homologer (Oligo-)Phenothiazin-Derivate wurden zunächst die mittels der modifizierten BLEBS-Sequenz (vgl. Abschnitt 3.3.3) erzeugten Brom(oligo)phenothiazine **7**, **9** und **11** durch eine *Sonogashira*-Kupplung mit TMSA in die entsprechenden silylierten Derivate übergeführt (Schema 41).



Schema 41: Synthese der silylierten (Oligo)Phenothiazine **8**, **13** und **14**.

Die gewünschten Phenothiazine **8**, **13** und **14** konnten in guten Ausbeuten von über 80 % erhalten werden.

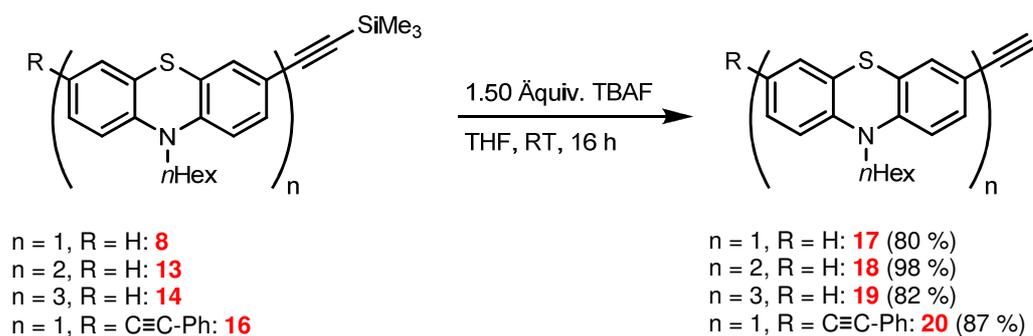
Neben diesen homologen Oligomeren sollte auch ein Derivat mit einem zusätzlichen Phenylacetylen-Substituenten in 7-Position des Phenothiazins dargestellt werden. Hierzu wurde das Dibromphenothiazin **10** zwei aufeinanderfolgenden *Sonogashira*-Kupplungen unterzogen (Schema 42).



Schema 42: Umsetzung des Dibromphenothiazins **10** mit Phenylacetylen und TMSA.

Die Kupplung mit Phenylacetylen wurde mit einem großen Überschuss des Dibromphenothiazins **10** durchgeführt um die doppelte Umsetzung weitgehend zu unterdrücken. Das überschüssige Edukt konnte problemlos zurückgewonnen und die angestrebte silylierte Substanz **16** in einer guten Ausbeute von 65 % über zwei Stufen erhalten werden.

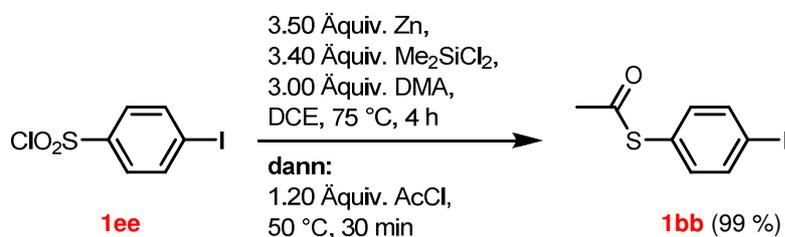
Im Anschluss wurden alle erhaltenen silylierten Phenothiazine **8**, **13**, **14** und **16** durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid in die terminalen Alkinverbindungen übergeführt (Schema 43).



Schema 43: Desilylierung der Phenothiazin-Derivate **8** bis **16**.

Die gewünschten terminalen Phenothiazinyl-Alkine **17** bis **20** konnten allesamt in guten bis sehr guten Ausbeuten von 80 % bis 98 % erhalten werden.

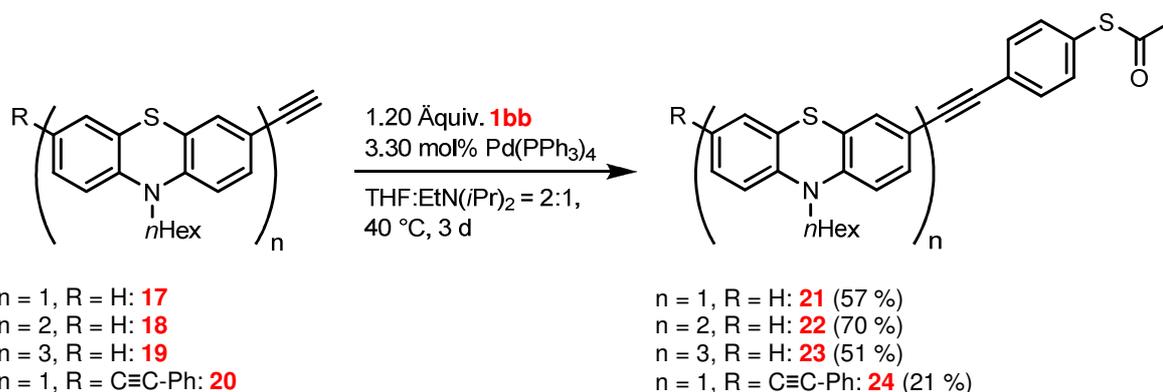
Parallel erfolgte die Synthese eines in Kreuzkupplungsreaktionen verwendbaren Synthesebausteins mit Thioacetyl-Funktionalität ausgehend von Pipsylchlorid (**1ee**), welches in Anlehnung an ein literaturbekanntes Verfahren reduziert und das so intermediär erzeugte Thiol mit Acetylchlorid zu 4-Iod-1-thioacetylbenzol (**1bb**) umgesetzt wurde (Schema 44).¹²⁸ Hierbei konnte die von *Zhang et al.* erzielte Ausbeute der Sequenz durch Änderung der Reaktionszeiten und eine verbesserte Isolierung um etwa 20 % auf 99 % gesteigert werden.



Schema 44: Optimierte Synthese des 4-Iod-1-thioacetylbenzols (**1bb**).

Die terminalen Phenothiazinyl-Alkine **17** bis **20** konnten nun in einer modifizierten *Sonogashira*-Kupplung unter besonders milden Bedingungen mit dem soeben dargestellten Synthesebaustein **1bb** umgesetzt werden (Schema 45). Eine Erhöhung der

Reaktionstemperatur führt zu einem verstärkten Verlust der Acetyl-Schutzgruppe des Thiols durch einen nucleophilen Angriff der Aminbase und wurde daher vermieden.

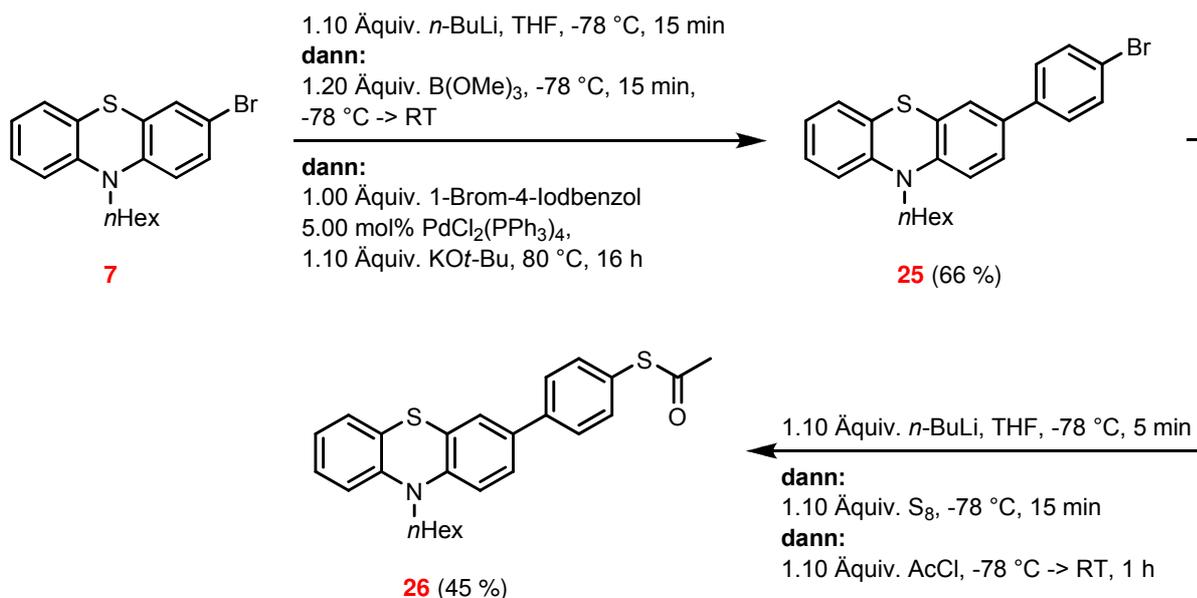


Schema 45: Synthese der Phenothiazine **21** bis **24** mit Thioacetyl-Terminus.

Das Thioacetyl-substituierte Phenothiazin-Derivat **21** konnte zunächst nur in einer geringen Ausbeute von 17 % isoliert werden, obwohl dünnschichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz ohne die Bildung von Nebenprodukten beobachtet wurde. Durch frühes Neutralisieren der zugesetzten Base und das Reduzieren der Kontaktzeit mit Silicagel, an dem die Substanz augenscheinlich adsorbiert wurde, konnte die Ausbeute auf 57 % gesteigert werden. Die höheren Homologen **22** und **23** wurden nach demselben Verfahren ebenfalls in guten Ausbeuten von 70 % bzw. 51 % dargestellt. Das mit einem zusätzlichen Phenylethynyl-Substituenten ausgestattete Phenothiazin **24** konnte aufgrund einer besonders aufwändigen Säulenchromatographie lediglich in einer Ausbeute von 21 % rein erhalten werden.

Zusätzlich zu den vorgestellten Derivaten mit einer Phenylacetylen-Einheit zwischen den Phenothiazin-Grundkörper und der Thiol-Funktion sollte weiterhin eine Verbindung mit einem abweichenden, verkürzten Linker dargestellt werden. Anhand dieser Verbindung kann der Einfluss des oberflächennahen Linkers auf die Selbstorganisations-Eigenschaften und die Leitfähigkeit der Moleküle nach der Adsorption an einer Gold-Oberfläche untersucht werden. Zuerst wurde das Bromphenothiazin **7** mittels der BLEBS-Sequenz in das um eine Phenyleinheit ausgedehnte System transformiert (Schema 46).

Das gewünschte Produkt **25** konnte in einer mittleren Ausbeute von 66 % erhalten werden und wurde anschließend in Anlehnung an ein von Müller *et al.* publiziertes Verfahren in das angestrebte, thioacetylierte Phenothiazin **26** übergeführt.^{97b} Die Verbindung konnte in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden.



Schema 46: BLEBS-Sequenz und Thioacetylierung des entstehenden Bromphenothiazin-Derivates **25** zur Synthese der Verbindung **26**.

Anhand der erhaltenen Phenothiazin-Derivate mit Thioacetat-Terminus wurde anschließend die oxidative Dimerisierung der korrespondierenden Thiole zu Disulfiden erprobt. Der Vorteil der Verwendung von Disulfiden anstelle von Thioacetat-substituierten Verbindungen läge in der Möglichkeit beim Aufbringen der Moleküle auf eine Goldoberfläche auf sämtliche Hilfsreagenzien und entstehende Nebenprodukte zu verzichten. Das Disulfid würde hierbei in Anwesenheit einer Au{111}-Oberfläche entlang der S-S-Bindung gespalten und direkt adsorbiert,¹²⁹ wodurch die das Ergebnis mit dem der Adsorption eines Thioacetyl-substituierte Phenothiazins identisch wäre. Das gemeinsame Strukturelement der entstehenden Verbindungen ist in Abbildung 75 dargestellt.

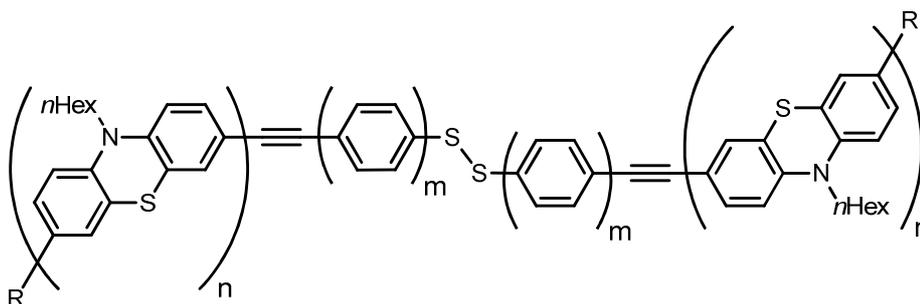
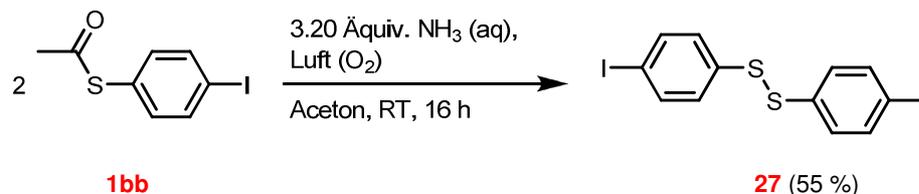


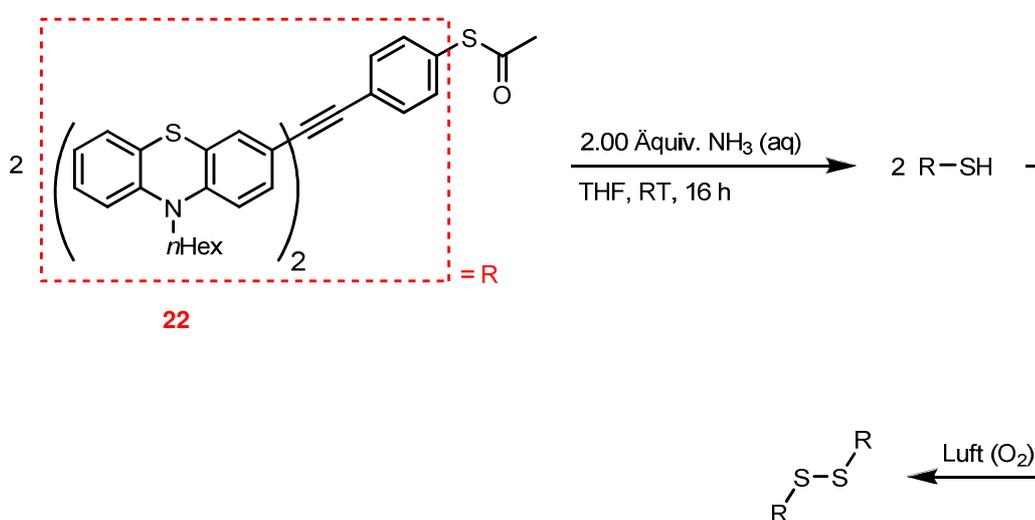
Abbildung 75: Gemeinsames Strukturelement der angestrebten Phenothiazinyl-Disulfide ($m = 0, 1$; $n = 1-3$).

In einem Vorversuch wurde zunächst der Synthesebaustein **1bb** den geplanten Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Disulfide unterzogen (Schema 47).



Schema 47: Synthese des Disulfids **27**.

Die gewünschte Verbindung **27** konnte in einer mittleren Ausbeute von 55 % erhalten werden und bestätigte somit das gewählte, einfache Konzept. Bei der Übertragung der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung des Phenothiazin-Derivates **22** konnte jedoch nur ein unvollständiger Umsatz des intermediär gebildeten Thiols zu dem korrespondierenden Disulfid beobachtet werden (Schema 48).



Schema 48: Synthese eines Phenothiazinhaltigen Disulfids.

Das entstehende Disulfid ist chromatographisch nicht von dem Monomer **22** bzw. dem korrespondierenden Thiol zu trennen. Neben der MALDI-Massenspektrometrie sind die Verbindungen auch analytisch nur durch wenige Verfahren eindeutig voneinander zu unterscheiden, wodurch besonders eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Produktgemisches erschwert wird. Um dennoch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zu ermöglichen wurde eine Gelpermeations-Chromatographie (GPC) des Produktgemisches durchgeführt und die erhaltenen Signalf\u00e4chen mit den Intensit\u00e4ten der MALDI-Signale korreliert (Abbildung 76).

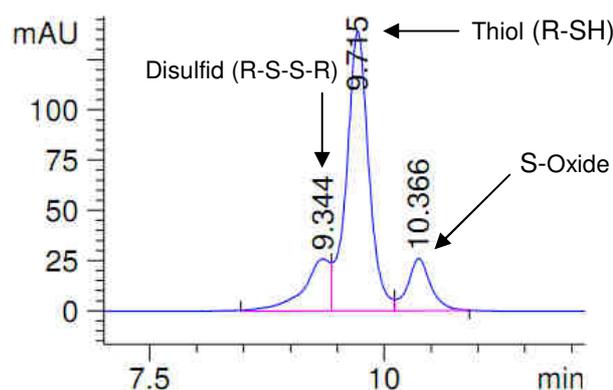


Abbildung 76: Ausschnitt aus dem Gelpermeations-Chromatogramm des nach Schema 48 dargestellten Substanzgemisches (2 mL/min, THF).

Es wurde eine gute Übereinstimmung der Signalfächen bzw. -intensitäten festgestellt, weshalb im Folgenden das Intensitätsverhältnis der MALDI-Signale zur Beurteilung des Umsatzes herangezogen wurde. Auf dieser Basis wurde eine kurze Optimierungsstudie durchgeführt, deren Ergebnis in Tabelle 11 dargestellt ist. In den ersten Versuchen (Einträge 1 bis 3) wurde der Einfluss der Reaktionsdauer auf die Vollständigkeit der Umsetzung untersucht. Zwar verbesserte sich diese zunächst mit steigender Reaktionsdauer, allerdings stellte sich nach 2 Wochen ein konstantes Verhältnis zwischen Thiol und Disulfid ein.

Tabelle 11: Optimierungsstudie zur Synthese von phenothiazinhaltigen Disulfiden.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Signalintensität R-SH : R-S-S-R	Anmerkungen
1	2.00 Äquiv. NH ₃ , Luft (O ₂), THF, RT, 16 h	5.83 : 1	-
2	2.00 Äquiv. NEt ₃ , Luft (O ₂), THF, RT, 40 h	4.11 : 1	Wenig S-Oxide
3	2.00 Äquiv. NEt ₃ , Luft (O ₂), THF, RT, 2 Wo.	1.90 : 1	Wenig S-Oxide, wenig Nebenprodukte
4	2.00 Äquiv. NEt ₃ , 4.00 Äquiv. I ₂ , THF, RT, 40 h ¹³⁰	4.97 : 1	Viele S-Oxide
5	2.00 Äquiv. NEt ₃ , 4.00 Äquiv. FeCl ₃ , THF, RT, 2 Wo. ¹³¹	1.75 : 1	Sehr wenig S-Oxide, wenig Nebenprodukte
6	2.00 Äquiv. NEt ₃ , Luft (O ₂), Toluol, 100 °C, 16 h	-	Sehr viele S-Oxide

Weiterhin zeigte sich bei langen Reaktionszeiten eine zunehmende Inkompatibilität des Phenothiazinkörpers mit den oxidativen Bedingungen durch die Bildung von Sulfoxiden und Sulfanen des Phenothiazins. Ein Wechsel des Oxidationsmittels zu Iod (Eintrag 4) in

Anlehnung an die Arbeiten von *Kluger et al.* verstärkte diesen Effekt weiter und führte gleichzeitig zu einer verminderten Bildung des gewünschten Disulfids,¹³⁰ während Eisen(III)-chlorid nach einer Reaktionsdauer von 2 Wochen ein verbessertes Mengenverhältnis der beiden Substanzen und nur wenige Nebenprodukte lieferte (Eintrag 5).¹³¹ Ein vollständiger Umsatz war jedoch auch auf diesem Weg nicht zu erreichen. Ein Versuch zur oxidativen Dimerisierung des Thiols bei erhöhter Temperatur lieferte bereits nach kurzer Reaktionsdauer große Mengen von S-Oxiden (Eintrag 6).

Die in Tabelle 11, Eintrag 5 dargestellten Reaktionsbedingungen stellen somit die bislang beste Methode zur Synthese der gewünschten Disulfide dar. Da eine Isolierung des Disulfids aus einem derartigen Produktgemisch in einem präparativ nützlichen Umfang aufgrund der großen Ähnlichkeit der Substanzen nicht ohne Weiteres zu erreichen war wurde im Folgenden darauf verzichtet und stattdessen die korrespondierenden Thioacetylsubstituierten Phenothiazinderivate **21** bis **24** zur Adsorption an einer Au{111}-Oberfläche herangezogen.

3.4.3 Charakterisierung der thioacetylierten Phenothiazinderivate

Bei den dargestellten Phenothiazin-Derivaten mit Thioacetyl-Terminus **22**, **23** und **26** handelt es sich um gelb-grüne Harze, während die Verbindungen **21** und **24** in Reinform und hochkonzentrierten Lösungen orange bis rot erscheinen. Dies ist vermutlich auf Aggregationseffekte zurück zu führen, da das Erscheinungsbild der Substanz in verdünnten Lösungen mit den übrigen Verbindungen vergleichbar ist. Die Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeichnen sich die Substanzen zunächst durch die typischen Signale des asymmetrisch 3,7-substituierten Phenothiazin-Grundkörpers aus. Der Lokantensatz ist anhand der Verbindung **25** in Abbildung 77 dargestellt.

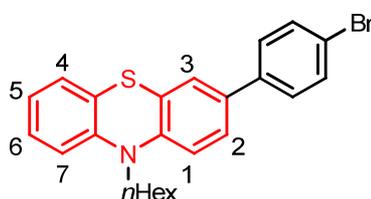


Abbildung 77: Lokantensatz des Phenothiazin-Grundgerüsts anhand der Verbindung **25**.

Die drei an den Kohlenstoffatomen 1 bis 3 gebundenen Protonen auf der dem Substituenten zugewandten Seite verursachen drei separate Signale (vgl. Abbildung 78). Das Proton 1 erzeugt durch die Kopplung mit dem Proton 2 ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7.5$ bis 8.5 Hz und einer chemischen Verschiebung zwischen $\delta 7.00$ und 7.10 . Im Fall

des Protons 3 findet sich ebenfalls ein Dublett mit einer kleinen Kopplungskonstante etwa $^4J = 2.0$ Hz bei einer Verschiebung von δ 7.20 bis 7.30. Das Signal des Protons 2 spaltet durch Kupplung mit den Protonen 1 und 3 zu einem Dublett eines Dubletts mit den genannten Kopplungskonstanten auf und ist im Bereich von δ 7.30 bis 7.40 zu finden. Auf der dem Substituenten abgewandten Seite des Phenothiazingerüsts finden sich die vier Protonen 4-7, wobei die beiden äußeren Kerne an den Kohlenstoffatomen 4 und 7 jeweils ein Dublett eines Dubletts liefern. Die Signalaufspaltung entsteht jeweils durch eine 3J - und eine 4J -Kopplung mit den Protonen an der Position 5 und 6 und zeigt Kopplungskonstanten von $^3J = 7.3$ bis 8.5 Hz und $^4J = 0.9$ bis 2.0 Hz. Beide Signale finden sich im Bereich von δ 7.00 bis 7.20.

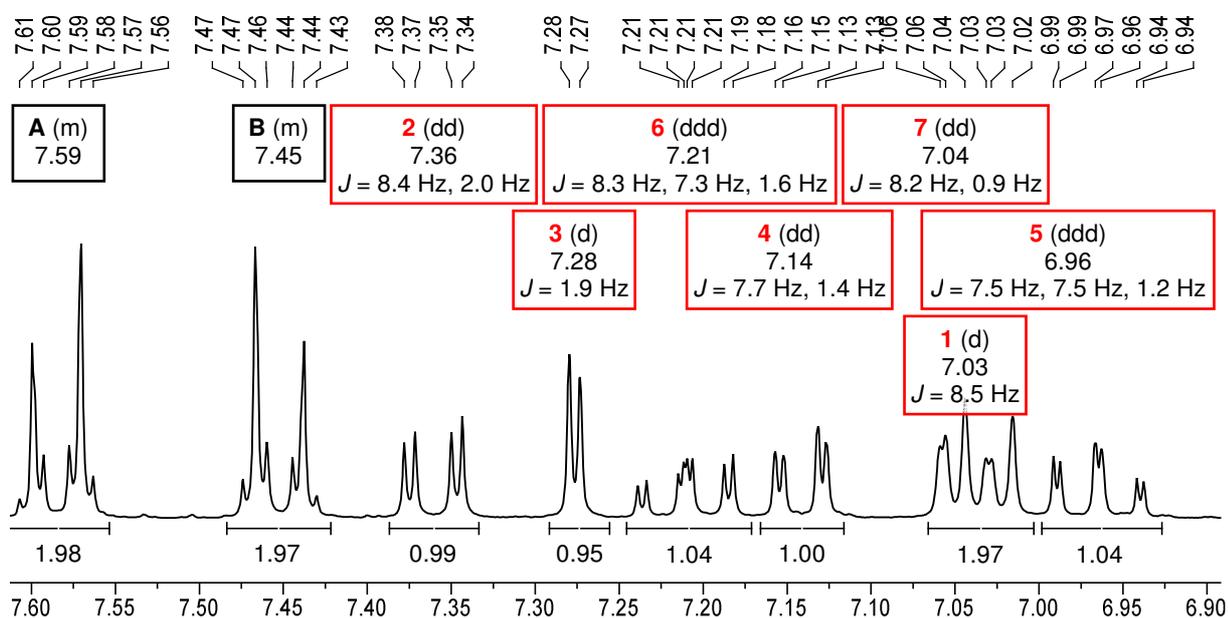


Abbildung 78: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **25** (300 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

Die inneren Protonen an den Positionen 5 und 6 erzeugen entsprechend ein Dublett eines Dubletts eines Dubletts, die durch Kopplung mit allen übrigen Protonen auf dieser Seite des Phenothiazins entstehen und durch zwei 3J - und eine 4J -Kopplung zustande kommen. Die Kopplungskonstanten entsprechen denen der Signale der Protonen 4 und 7. Die chemische Verschiebung beträgt im Fall des Protons 5 δ 6.90 bis 7.00 und im Fall des Protons 6 δ 7.15 bis 7.25.

Daneben zeichnen sich alle thioacetylierten Phenothiazine zusätzlich durch ein Singulett bei δ 2.42 aus, welches von der Acetylgruppe des Thioesters verursacht wird. Die Spektren zeigen weiterhin zwei tieffeldverschobene Multipletts bei δ 7.41 bis 7.49 und δ 7.54 bis 7.72, die den Protonen des Phenyl-Linkers zuzuordnen sind. (Abbildung 78, Signal A und B).

Durch die Kombination eines ^{13}C -NMR- und $^{135}\text{DEPT}$ -Spektrums lässt sich ein charakteristisches Signal bei δ 191.3 dem Kohlenstoffkern der Carbonylgruppe zuordnen. Bei allen alkylierten Substanzen finden sich zusätzlich die Signale der beiden Alkin-Kohlenstoffkerne bei etwa δ 89.3 und 91.3.

In den MALDI-Massenspektren zeigen die Substanzen erwartungsgemäß lediglich den Molekülpeak, welcher mit steigender Molekülgröße eine deutliche Strukturierung entsprechend der Isotopenverteilung zeigt.

3.4.4 Photophysikalische Eigenschaften der thioacetylierten Phenothiazin-Derivate

Die (Oligo)Phenothiazine **21** bis **24** und **26** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Absorptionsspektren aller Verbindungen zeigen eine längerwellige Absorptionsbande zwischen 350 nm und 380 nm und eine oder zwei kürzerwellige Banden im Bereich von 271 bis 305 nm. Die längerwellige Adsorptionsbande ist vermutlich der Absorption des UV-aktiven Systems aus dem Thioacetylphenyl-Substituenten und dem angrenzenden Benzolring des Phenothiazins zuzuordnen und weist für die Phenothiazine mit einem Substituenten in 7-Position (**22**, **23** und **24**) nahezu identische Werte von 375 bis 378 nm auf. Fehlt dieser Substituent wie im Falle der Verbindung **21** oder **26** so wird das Maximum hypsochrom verschoben, wobei dieser Effekt durch die Verkürzung des Chromophors im letzteren Fall noch stärker ausfällt. Die jeweils kürzerwelligen Banden sind der Absorption des (Oligo-)Phenothiazingerüsts zuzuordnen und bilden mit Ausnahme der Verbindung **21** ein gemeinsames, intensives Signal. Der Extinktionskoeffizient dieser Bande verdoppelt sich nahezu mit jeder weiteren Phenothiazin-Einheit und erreicht einen Wert von bis zu $\epsilon = 137000$.

Alle Verbindungen zeigen außerdem eine starke, blaugrüne Fluoreszenz in Lösung. In den Fluoreszenzspektren zeigt sich jeweils eine Bande in einem engen Bereich von 484 nm bis 503 nm, was auf eine beinahe vollständige Gleichheit des emittierenden Systems im angeregten Zustand hindeutet.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der drei Phenothiazine sind gemeinsam in Abbildung 79 dargestellt, die erhaltenen Spektren wurden dabei auf eins normiert.

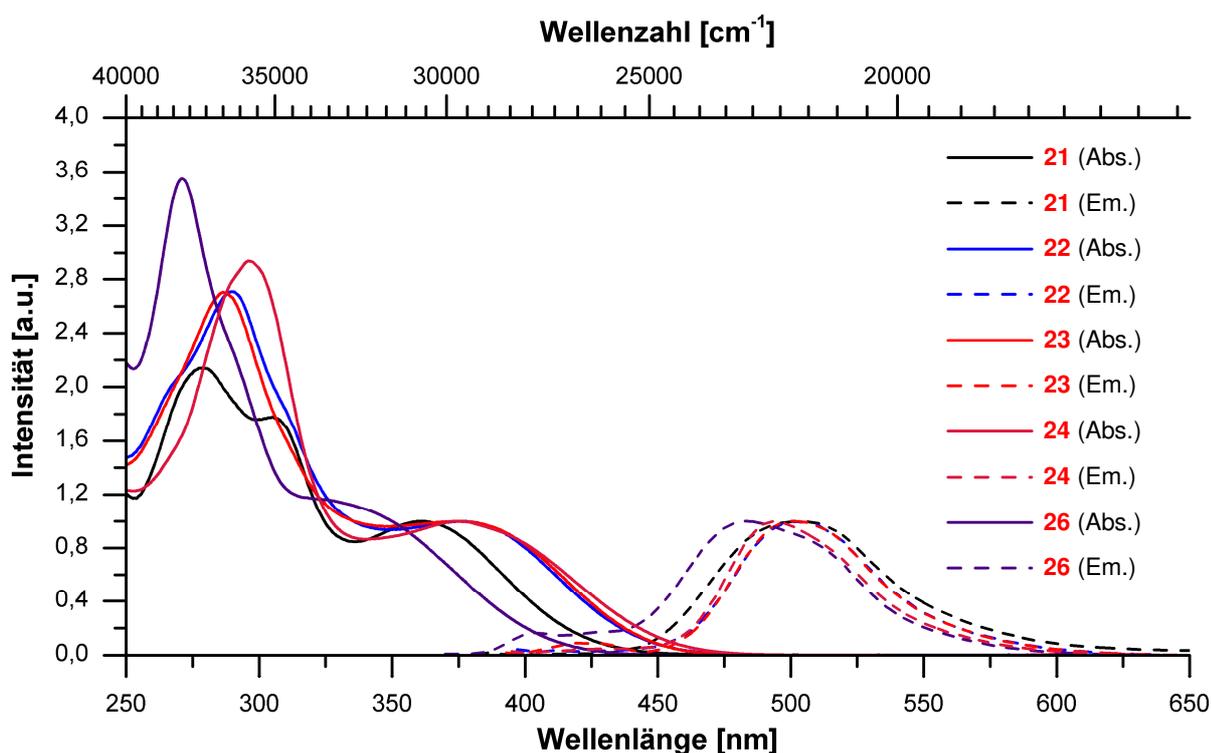


Abbildung 79: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **21** bis **24** und **26** (295 K, CH_2Cl_2).

Aus den aufgenommenen Spektren ergeben sich relativ große *Stokes*-Verschiebungen von 6500 bzw. 7900 cm^{-1} . Die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die sich daraus ergebenden *Stokes*-Verschiebungen sind zusammenfassend in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der thioacetylierten Phenothiazine (295 K, CH_2Cl_2).

Eintrag	Verbindung	Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ [nm] ^[a]	Emission $\lambda_{\text{max, Em.}}$ [nm] (Φ_f) [%] ^[c]	<i>Stokes</i> -Versch. [cm^{-1}]
1	21	279 (35200), 305 (29200), 362 (16400)	504 (32)	7800
2	22	290 (74800), 378 (27600)	503 (42)	6600
3	23	287 (136500), 378 (50500)	503 (42)	6600
4	24	296 (63100), 375 (21600)	495 (40)	6500
5	26	271 (38500), 350 (10900) ^[b]	484 (40)	7900

[a]: Die fett gedruckten Absorptions- bzw. Emissionsmaxima wurden zur Berechnung der *Stokes*-Verschiebung verwendet. [b]: Bei dem Signal handelt es sich um eine Schulter. Die Wellenlänge des Maximums wurde durch Dekonvolution abgeschätzt. [c]: Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w).

Die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **22** bis **24** und **26** zeigen hohe, nahezu identische Werte von $\Phi_f = 40\%$ oder 42% und sind damit weitgehend

unbeeinflusst von der Substitution in 7-Position des Phenothiazins. Eine Ausnahme bildet hierbei die Verbindung **21**, welche mit $\Phi_f = 32\%$ eine deutlich geringere Fluoreszenzquantenausbeute aufweist.

3.4.5 Cyclovoltammetrie der thioacetylierten Phenothiazine

Die thioacetylierten Phenothiazine **21** bis **24** und **26** wurden zusätzlich mittels der Cyclovoltammetrie auf ihre Redox Eigenschaften untersucht. Die sich ergebenden Cyclovoltammogramme der drei homologen (Oligo)Phenothiazine **21** bis **23** sind in Abbildung 80 dargestellt.

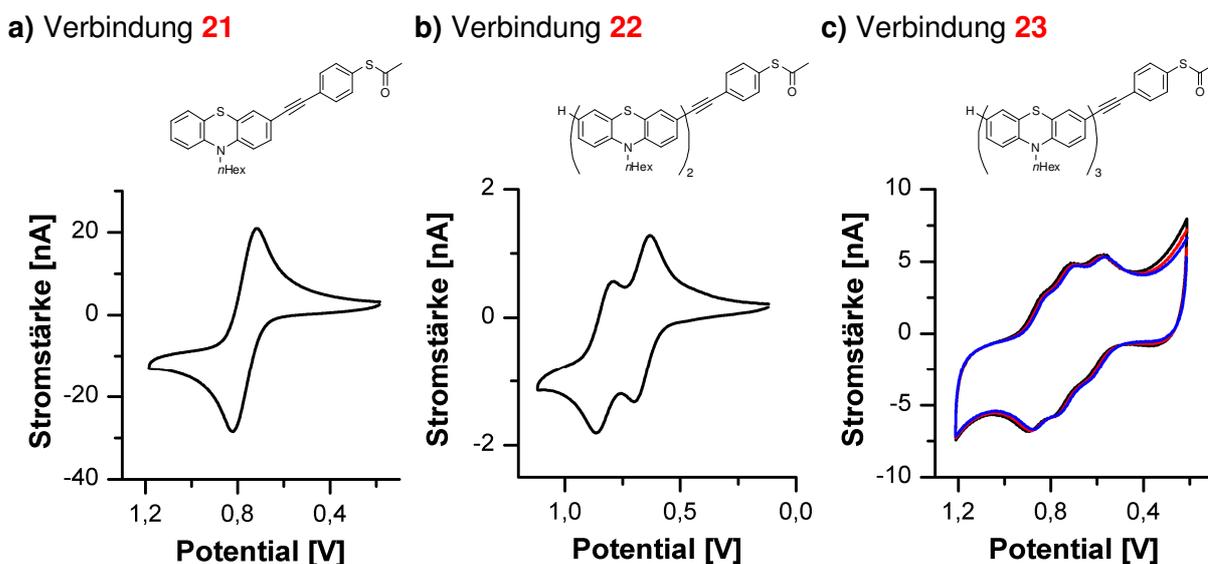


Abbildung 80: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **21** bis **23** (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 100\text{ mV/s}$, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Wie erwartet findet sich im Falle des Mono-Phenothiazins **21** eine einzelne, reversible Oxidation des Phenothiazin-Grundkörpers bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2}^{(0/+1)} = 770\text{ mV}$ (Abbildung 80a). Ebenfalls den Erwartungen entspricht das Cyclovoltammogramm des Biphenothiazins **22**, das zwei separate, jeweils reversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2}^{(0/+1)} = 665\text{ mV}$ und $E_{1/2}^{(+1/+2)} = 832\text{ mV}$ aufweist und somit gegenüber dem Phenothiazin **21** eine kathodisch verschobene Erstoxidation zeigt (Abbildung 80b). Bei genauerem Vergleich der einzelnen Cyclen fallen geringfügige, systematische Änderungen der Spitzenströme auf, die vermutlich durch eine Abscheidung der Substanz auf der Arbeits- oder Gegenelektrode verursacht wird. Deutlicher wird dieser Effekt im Cyclovoltammogramm des Terphenothiazins **23** (Abbildung 80c), bei dem der angesprochene Drift vor allem am kathodischen Grenzpotential gut zu erkennen ist. Im Falle dieser Verbindung war die Abscheidung von Probensubstanz in Form eines goldgelben, metallisch glänzenden Films bei Betrachtung der Elektrode leicht zu erkennen. Die drei

reversiblen Oxidationsprozesse der einzelnen Phenothiazin-Einheiten weisen Halbstufenpotentiale von $E_{1/2}^{(0/+1)} = 621$ mV, $E_{1/2}^{(+1/+2)} = 750$ mV und $E_{1/2}^{(+2/+3)} = 873$ mV auf.

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **24** und **26** sind in Abbildung 81 dargestellt.

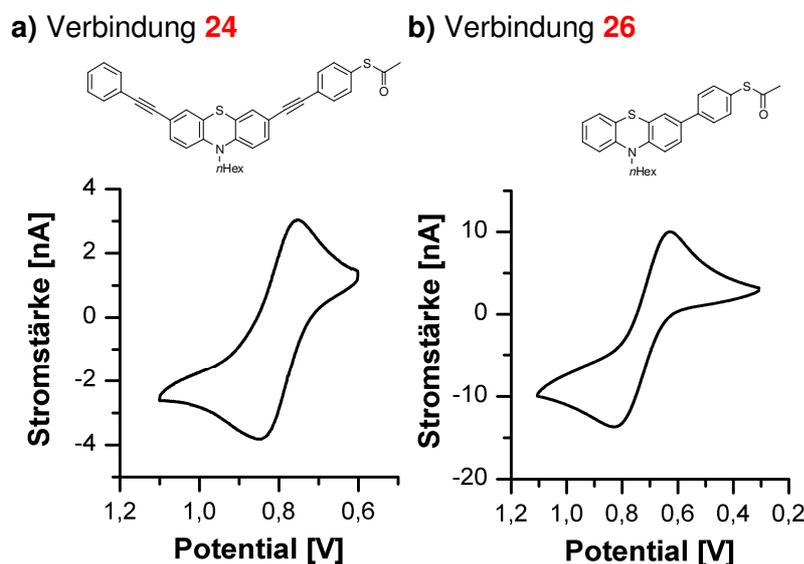


Abbildung 81: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **24** und **26** (CH_2Cl_2 , 20°C , $v = 100$ mV/s, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

In beiden Fällen ist erwartungsgemäß lediglich ein reversibler Oxidationsvorgang zu erkennen. Im Fall der um eine Acetylen-Einheit verkürzten Verbindung **26** ist eine im Vergleich zu Verbindung **21** geringfügig kathodische Verschiebung des Halbstufenpotentials auf einen Wert von $E_{1/2}^{(0/+1)} = 735$ mV zu beobachten, während die Substitution mit Phenylacetylen in 7-Position im Falle der Verbindung **24** für eine leicht anodische Verschiebung des Halbstufenpotentials auf $E_{1/2}^{(0/+1)} = 808$ mV sorgt. Alle ermittelten Halbstufenpotentiale der Phenothiazine mit Thioacetyl-Terminus sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

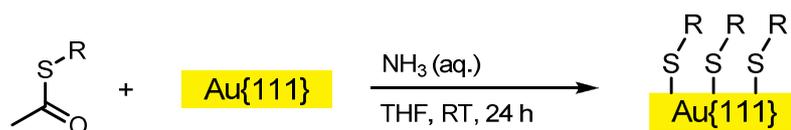
Tabelle 13: Elektronische Eigenschaften der thioacetylierten Phenothiazine **21** bis **24** und **26**.

Eintrag	Phenothiazin	$E_{1/2}(\text{Ox.})$ [mV]	Eintrag	Phenothiazin	$E_{1/2}(\text{Ox.})$ [mV]
1	21	770	4	24	808
2	22	665, 832	5	26	735
3	23	621, 750, 873			

3.4.6 Rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Phenothiazine **21** und **22** auf einer Au{111}-Oberfläche

In Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Institut für elektronische Materialien am Peter Grünberg Institut des Forschungszentrums Jülich unter Leitung von Prof. Waser wurden von Michael Paßens rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an den auf einer Au{111}-Oberfläche adsorbierten Verbindungen **21** und **22** durchgeführt. Auf diese Weise sollte einerseits die Ausrichtung und die mögliche Bildung von Überstrukturen auf der Oberfläche untersucht werden und andererseits die elektronischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle bestimmt werden.

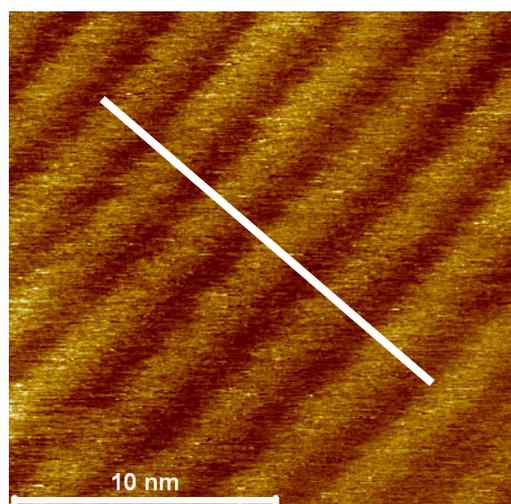
Um die für die Rastertunnelmikroskopie benötigten, mit Monolagen der adsorbierten Phenothiazinmoleküle bedeckten Goldoberflächen zu erhalten wurden Gold-Wafer mit einer geordneten Au{111}-Oberflächenstruktur 24 h lang in einer leicht alkalischen Lösung des entsprechenden Thiols oder Thioacetates belassen (Schema 49).



Schema 49: Adsorption der Phenothiazine an einer Goldoberfläche.

Im Fall des Phenothiazins **21** konnten nach Adsorption ohne Zusatz von Matrixmolekülen unter dem Rasterkraftmikroskop Bereiche mit geordneten, streifenartigen Strukturen auf der Goldoberfläche ausgemacht werden (Abbildung 82a). Aus einem Höhenprofil eines Querschnitts durch diese Strukturen konnte die Breite dieser Streifen zu 2.81 nm (± 0.07 nm) bestimmt werden (Abbildung 82b).

a) Streifenartige Strukturen



b) Höhenprofil der Strukturen

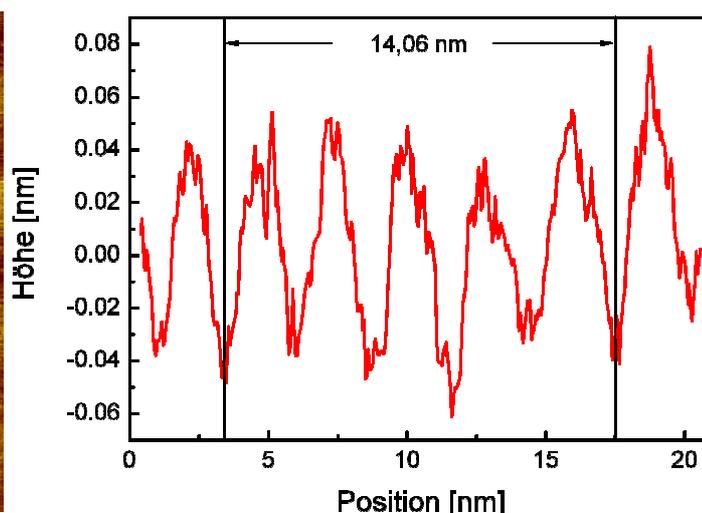
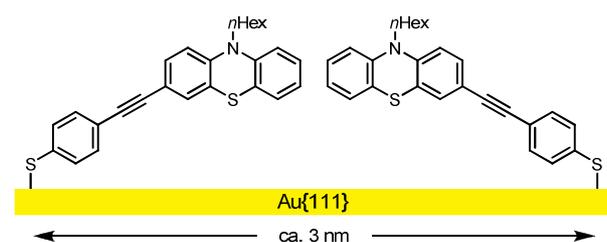


Abbildung 82: a) STM-Aufnahme der streifenartigen Struktur nach Adsorption der Verbindung **21** auf einer Au{111}-Oberfläche. b) Höhenprofil der Strukturen.

Die beobachtete Breite der Streifen stimmt näherungsweise mit der doppelten Ausdehnung des adsorbierten Moleküls überein, allerdings kann anhand der vorliegenden Daten nicht zwischen der in Abbildung 83a gezeigten Anordnung und einer alternativen Variante planparalleler Anordnung des aromatischen Systems und der Oberfläche (Abbildung 83a) unterschieden werden. In beiden Fällen wäre jedoch aufgrund sterischer Wechselwirkungen ein Ausweichen der Moleküle aus der gezeigten, idealisierten Geometrie zu erwarten, wodurch auch die experimentell gefundene, leicht geringere Streifenbreite zu erklären ist.

a) Senkrechte Anordnung



b) Planparallele Anordnung

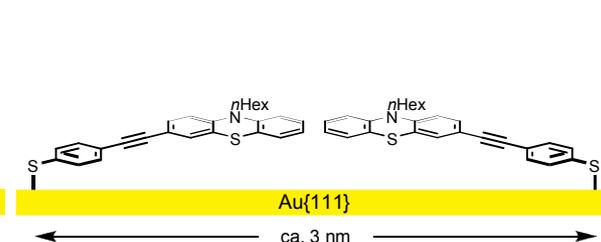


Abbildung 83: a) Senkrechte und b) planparallele Anordnung der adsorbierten Verbindung **21** auf der Au{111}-Oberfläche. Die Längenausdehnung des Moleküls wurde auf Basis von DFT-Rechnungen im Programmpaket Gaussian03⁹⁰ mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem Pople Basissatz 6-311G⁺⁹² bestimmt.

Durch Variation des zwischen Gold-Substrat und STM-Spitze angelegten Potentials und dem Messen der hierbei auftretenden Ströme kann ein Strom-/Spannungsdiagramm der auf dem Substrat adsorbierten Substanz **21** erhalten werden (Abbildung 84a). Anhand der ersten Ableitung dieses Diagramms lassen sich ähnlich zur Cyclovoltammetrie Maxima des

Stromflusses in Abhängigkeit vom Potential erkennen, die der energetischen Lage der verschiedenen Molekülorbitale zugeordnet werden können (Abbildung 84b).

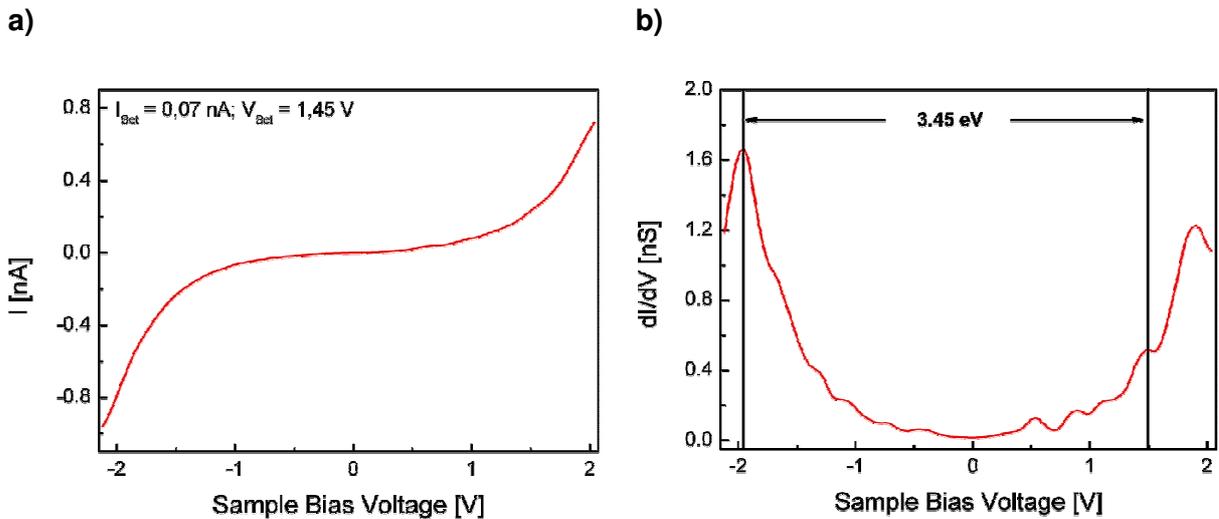


Abbildung 84: a) Strom-/Spannungsdiagramm der adsorbierten Verbindung **21**. b) Erste Ableitung des Strom-/Spannungsdiagrammes.

Hierdurch konnte die Bandlücke des thioacetylierten Phenothiazins zu 3,45 eV bestimmt werden.

Nach der Adsorption der reinen Substanz **22** an einer Au{111}-Oberfläche konnten mit dem Rastertunnelmikroskop zunächst keine geordneten Strukturen ausgemacht werden. Eine Wiederholung der Adsorption mit einem Substanzgemisch aus dem thioacetylierten Phenothiazin **22** und Dodecanthiol lieferte Domänen hoher Leitfähigkeit (Abbildung 85a, helle Bereiche), die eine streifen- oder wabenartige Struktur aufwiesen und in eine Matrix aus weniger leitfähigen Dodecanthiol-Molekülen (Abbildung 85a, dunkle Bereiche) eingebettet waren.

Die Größenordnung der auftretenden Strukturen wurde mittels eines Höhenprofils (Abbildung 85b) vermessen und beträgt lediglich 0,66 nm.

a) streifen- oder wabenartige Strukturen b) Höhenprofil der Strukturen

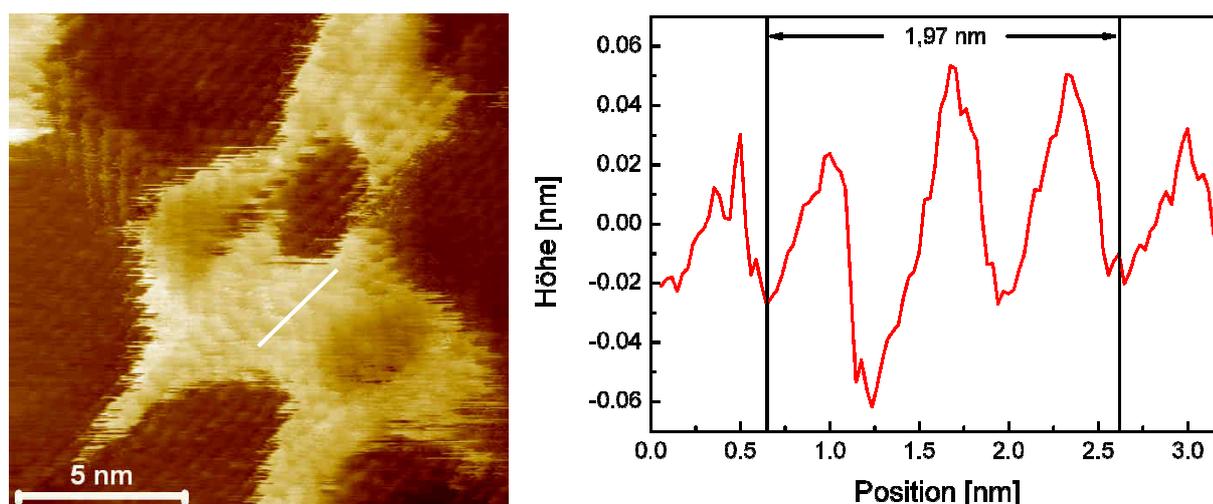


Abbildung 85: a) STM-Aufnahme der streifenartigen Struktur nach Adsorption der Verbindung **22** auf einer Au{111}-Oberfläche. b) Höhenprofil der Strukturen.

Der gemessene Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit der berechneten, maximalen Ausdehnung der Moleküle senkrecht zur Molekülachse, wodurch eine senkrechte Anordnung auf der Oberfläche wahrscheinlich ist (Abbildung 86).

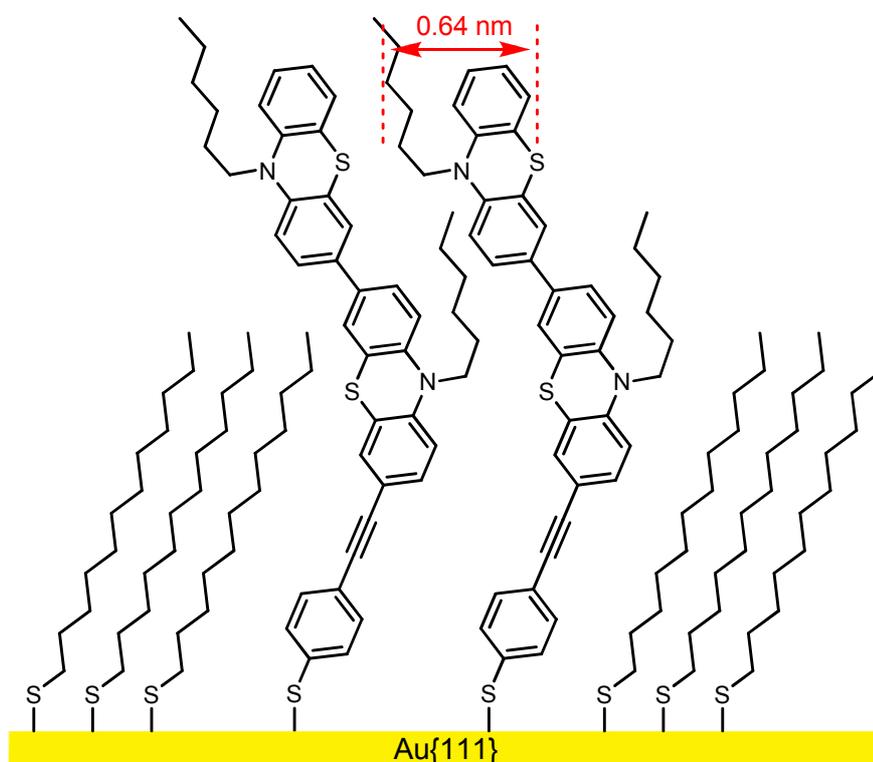


Abbildung 86: Vermutete Anordnung der adsorbierten Verbindungen auf der Au{111}-Oberfläche. Die Geometrie des Moleküls wurde auf Basis von DFT-Rechnungen im Programmpaket Gaussian03⁹⁰ mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem *Pople* Basissatz 6-311G*⁹² bestimmt.

Das Strom-/Spannungsdiagramm der Verbindung **22** bzw. dessen Ableitung (Abbildung 87a und b) zeigt wiederum deutlich die Signale des HOMO und des LUMO, woraus sich in diesem Fall eine Bandlücke von 3.04 eV errechnen lässt.

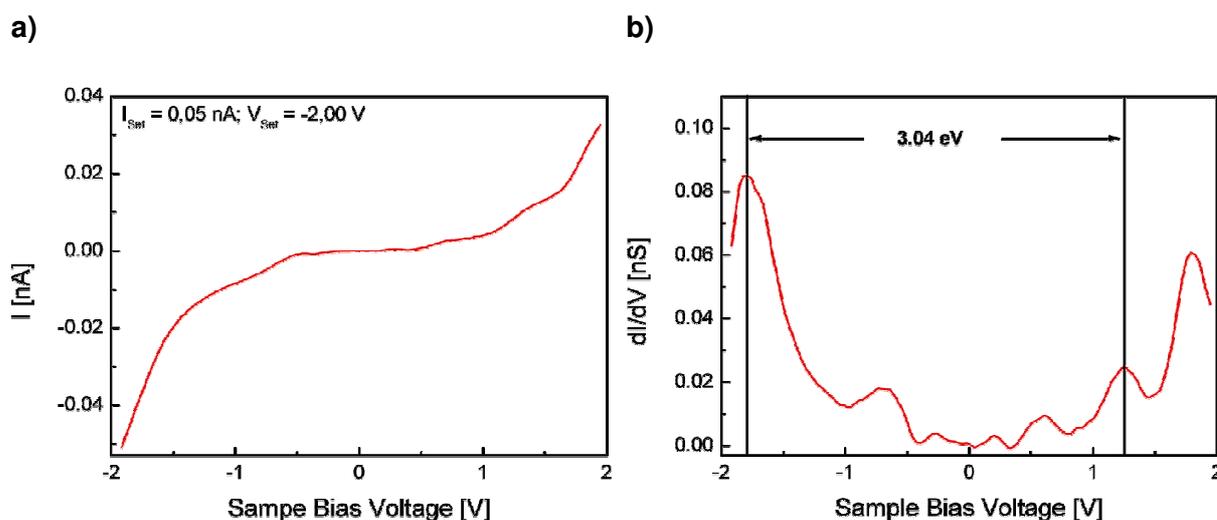


Abbildung 87: a) Strom-/Spannungsdiagramm der adsorbierten Verbindung **22**. b) Erste Ableitung des Strom-/Spannungsdiagrammes.

Vergleicht man die im Rahmen der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen ermittelten Werte des HOMO-LUMO-Abstandes ($\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$) mit den aus photophysikalischen Daten errechneten Werten so ergibt sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung und eine Bestätigung der Tendenz zu einer geringeren energetischen Differenz der Grenzorbitale mit steigender Anzahl der Phenothiazin-Einheiten (Tabelle 14). Rechnungen auf DFT-Niveau liefern etwas zu große Werte für $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$, geben die Tendenz jedoch ebenfalls gut wieder und können daher zur Abschätzung des Abstandes der Grenzorbitale im Falle unbekannter Verbindungen herangezogen werden.

Tabelle 14: Vergleich der gemessenen und errechneten Werte für den HOMO-LUMO-Abstand der Verbindungen **21** bis **23**.

Eintrag	Verbindung	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (STM) [eV]	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (UV/Vis) [eV] ^[a]	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ (DFT) [eV] ^[b]
1	21	3.45 (\pm 0.14)	3.43 ($\lambda_{\text{max.}}$ = 361.5 nm)	3.65
2	22	3.04 (\pm 0.14)	3.28 ($\lambda_{\text{max.}}$ = 377.5 nm)	3.37
3	23	-	3.32 ($\lambda_{\text{max.}}$ = 371.0 nm)	3.34

[a] Der Wert wurde aus dem längstwelligen Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum der Verbindung errechnet. [b] Auf Basis von DFT-Rechnungen im Programmpaket Gaussian03⁹⁰ mit dem B3LYP-Funktional⁹¹ und dem Pople Basissatz 6-311G^{*92} bestimmter Wert.

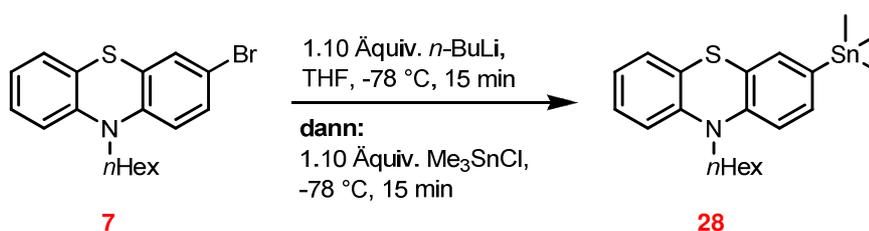
3.4.7 Synthese von trimethylstannylierten Phenothiazin-Derivaten

Neben den vorgestellten Synthesen verschiedener phenothiazinbasierter Elektrophore mit Thioacetyl-Terminus wurde mit einigen Trimethylstannyl-substituierten Verbindungen auch eine Gruppe von Molekülen synthetisiert, deren Anwendungsbereich die Etablierung einer neuen, direkteren Anbindung von organischen Molekülen auf Goldoberflächen ist. Im Gegensatz zu der bisher verwendeten, mit Thiol-Ankergruppen versehenen Molekülen gibt es nach der Adsorption der Trimethylstannyl-Verbindungen keine nichtkonjugierte Schwefel-Brücke zwischen der Metalloberfläche und dem konjugierten System des aufgebracht Moleküls, wodurch ein deutlich verringerter elektrischer Widerstand erreichbar sein könnte (Abbildung 88).



Abbildung 88: Adsorption von a) Thioacetyl- und b) Trimethylstannyl-substituierten Verbindungen an Goldoberflächen.

In einem ersten Versuch zur Darstellung einer Trimethylstannyl-Verbindung wurde das Bromphenothiazin **7** analog zu vergleichbaren Umsetzungen einem Brom-Lithium-Austausch unterzogen und die so erhaltene lithiierte Spezies mit Trimethylstannylchlorid umgesetzt.^{132, 133}

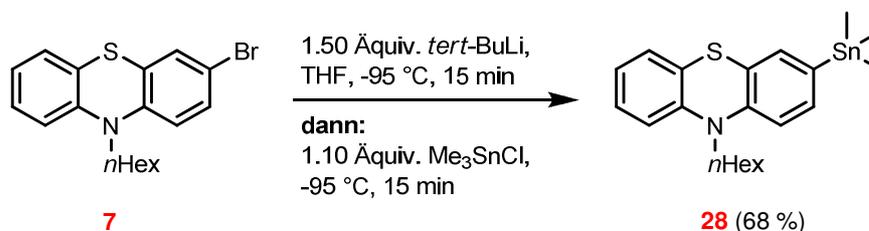


Schema 50: Versuchte Synthese des Trimethylstannyl-Phenothiazins **28**.

Obwohl die verwendete Methode bei Vorversuchen an Brombenzol gute Ausbeuten der stannylierten Verbindung lieferte konnte, in diesem Fall nach der Isolierung kaum Produkt identifiziert werden. Stattdessen wurde ein Gemisch des destannylierten Phenothiazins mit einem dimethylbutylstannyl-substituierten Phenothiazin erhalten, dessen Entstehung mit dem Austausch einer Methylgruppe mit einer *n*-Butyleinheit aus dem verfahrensbedingt entstehenden Brombutan erklärt wurde. Da massenspektrometrische Untersuchungen (MALDI) der unbearbeiteten Reaktionsmischung jedoch das überwiegende Vorhandensein

der gewünschten Spezies anzeigte, wurde die wässrige Aufarbeitung und anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel als ein Grund für den Verlust der säurelabilen Substanz angenommen.

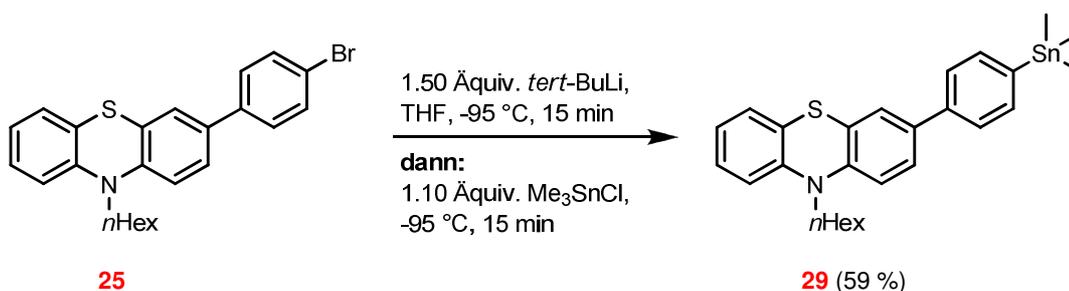
Als Folge dieser Erkenntnisse sollten zwei wesentliche Änderungen an dem Verfahren zur Synthese der Trimethylstannyl-Verbindungen durchgeführt werden: Um den Austausch einer Methylgruppe zu verhindern sollte zur Lithiierung das sterisch anspruchsvollere *tert*-Butyllithium anstelle des bislang verwendeten *n*-Butyllithium verwendet werden. Weiterhin sollte bei der Isolierung auf eine wässrige Aufarbeitung verzichtet und die Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid durchgeführt werden, wodurch einerseits der Kontakt mit der sauren Oberfläche des gewöhnlich verwendeten Kieselgels verhindert wird und andererseits auch eventuell im Eluenten vorhandene, störende Wasseranteile adsorbiert werden sollten. Die Reaktionsbedingungen sind in Schema 51 dargestellt.



Schema 51: Synthese der Verbindung **28** unter Einsatz von *tert*-Butyllithium.

In der Reaktionsmischung konnte das gewünschte Produkt ohne die Bildung von butylierten Nebenprodukten nachgewiesen werden. Nach Aufreinigung an Aluminiumoxid konnte das gewünschte Stannan **28** in einer guten Ausbeute von 68 % erhalten werden.

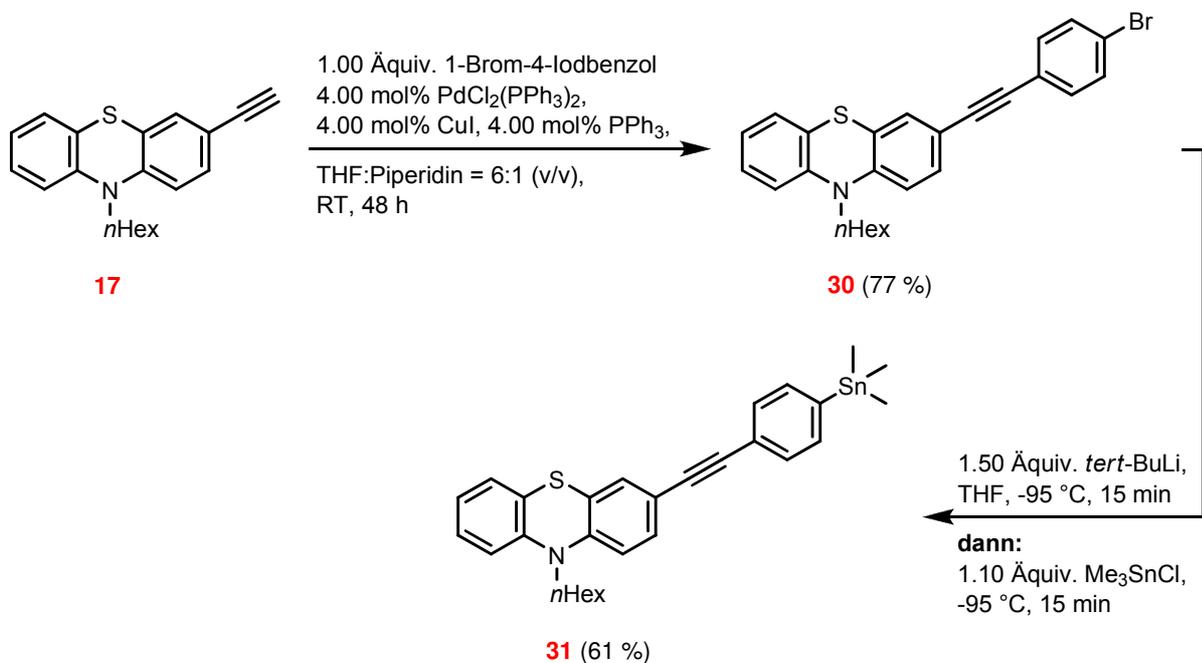
Nach dem erfolgreichen Auffinden eines Syntheseweges für Trimethylstannyl-Phenothiazine wurde im Anschluss mit der Synthese zweier weiterer, phenothiazinhaltiger Trimethylstannane begonnen. Zuerst wurde das Bromphenothiazin **25** gemäß dem zuvor erfolgreich erprobten Verfahren in das korrespondierende Stannan **29** übergeführt (Schema 52).



Schema 52: Stannylierung des Bromphenothiazin-Derivates **25** zur Synthese der Verbindung **29**.

Die Verbindung konnte in einer Ausbeute von 59 % isoliert werden, was mit der Synthese des Stannans **28** vergleichbar ist.

Weiterhin wurde das alkylierte Phenothiazin **17** in einer *Sonogashira*-Kupplung mit 1-Brom-4-Iodbenzol zu dem um eine Alkin- und Phenyleinheit erweiterten, bromierten PhenothiazinGrundkörper umgesetzt (Schema 53).



Schema 53: *Sonogashira*-Kupplung und Stannylierung zur Darstellung des Phenothiazins **31**.

Das gewünschte Produkt **30** konnte in einer guten Ausbeute von 77 % isoliert werden und wurde analog zu der etablierten Verfahrensweise in das korrespondierende Stannan übergeführt (Schema 53). Die gewünschte Verbindung **31** konnte in einer guten Ausbeute von 61 % erhalten werden.

3.4.8 Charakterisierung der trimethylstannylierten Phenothiazinderivate

Die vorgestellten Phenothiazin-Derivate mit Trimethylstannyl-Terminus **28**, **29** und **31** sind allesamt Harze. Die Verbindung **28** erscheint farblos, während die Derivate **29** und **31** mit einem ausgedehnteren konjugierten System eine gelbe Färbung zeigen. Die Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die drei Verbindungen neben den Signalen des Phenothiazin-Gerüsts (vgl. Abschnitt 3.4.3) ein charakteristisches, sehr stark hochfeldverschobenes Singulett bei δ 0.26 bis 0.30, welches den Protonen der jeweils drei direkt am Zinn-Atom gebundenen Methylgruppen zuzuordnen ist. Die $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektren der Verbindung **31** (Abbildung 89) zeigen ebenso wie die Spektren der übrigen Stannane ein ebenfalls sehr deutlich hochfeldverschobenes Signal im Bereich von δ -9.7 bis -9.8, welches von den Methyl-Kohlenstoffkernen der Trimethylstannylgruppe verursacht wird.

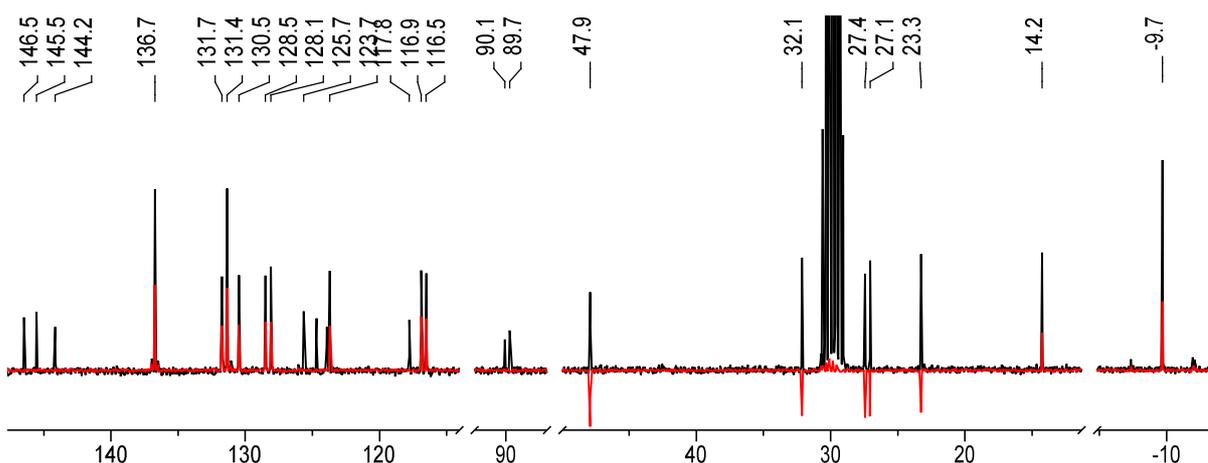


Abbildung 89: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (schwarz) und $^{135}\text{-DEPT}$ -Spektrum (rot) der Verbindung **31** (75 MHz, Aceton- d_6 , 297 K).

In den Massenspektren zeigen die Verbindungen **28**, **29** und **31** eine besonders deutliche Strukturierung des Molekülpeaks, die der großen Zahl stabiler Isotope des Zinns geschuldet ist.

3.4.9 Photophysikalische Eigenschaften von trimethylstannylierten Phenothiazin-Derivaten

Die Phenothiazin-Derivate mit Trimethylstannyl-Terminus **28**, **29** und **31** wurden außerdem mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. In den Absorptionsspektren aller drei untersuchten Verbindungen zeigen sich analog zu den Spektren der entsprechenden Derivate mit Thioacetyl-Terminus

(vgl. Abschnitt 3.4.4) zwei intensive Absorptionsbanden bei 261 bis 298 nm und 313 bis 351 nm, die erwartungsgemäß eine zunehmend bathochrome Verschiebung mit steigender Ausdehnung des konjugierten Systems zeigen. Der mit einem Wert von $\epsilon = 160300$ Anfangs sehr hohe Extinktionskoeffizient der kürzerwelligen Bande halbiert sich mit jeder weiteren Verlängerung des Chromophors.

Alle Verbindungen zeigen außerdem eine starke, hellblaue Fluoreszenz in Lösung. In den Fluoreszenzemissionsspektren zeigt sich jeweils eine Bande im Bereich von 447 bis 474 nm, welche ebenfalls mit bei Verlängerung des konjugierten Systems bathochrom verschoben wird.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der drei Phenothiazine sind gemeinsam in Abbildung 90 dargestellt, die erhaltenen Spektren wurden dabei auf eins normiert.

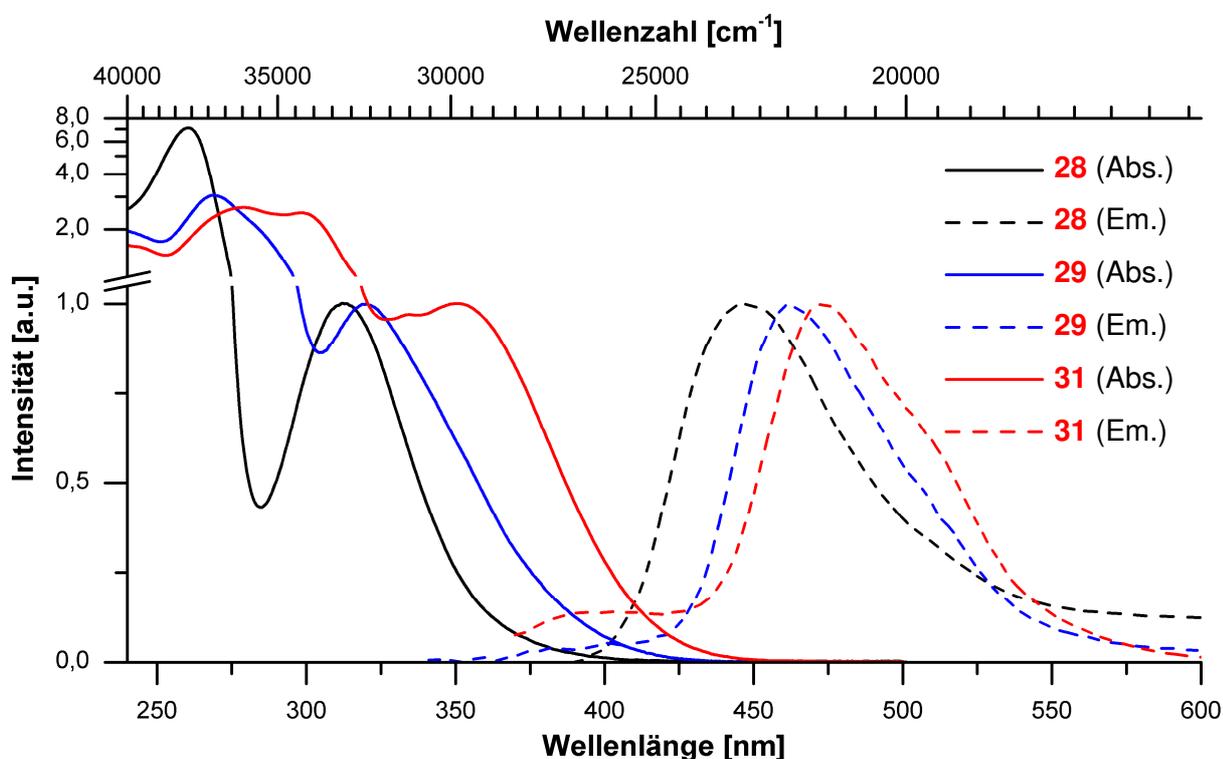


Abbildung 90: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **28**, **29** und **31** (295 K, CH_2Cl_2).

Aus den Maxima der Spektren ergeben sich hohe *Stokes*-Verschiebungen von 9600 cm^{-1} bis 7400 cm^{-1} , was auf eine starke Geometrieänderung zwischen dem angeregtem Zustand und dem Grundzustand der Moleküle hinweist. Die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die sich ergebenden *Stokes*-Verschiebungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst (Eintrag 1 bis 3) und den Werten der entsprechenden thioacetylierten Derivate (Eintrag 4 bis 6) gegenübergestellt.

Tabelle 15: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der stannylierten Phenothiazine und der korrespondierenden thioacetylierten Derivate (295 K, CH₂Cl₂).

Eintrag	Verbindung	Absorption $\lambda_{\max, \text{Abs.}} [\text{nm}]^{[a]}$	Emission $\lambda_{\max, \text{Em.}} [\text{nm}]$ (Φ_f) [%] ^[c]	Stokes-Versch. [cm ⁻¹]
1	28	261 (160300), 313 (22600)	447 (< 1)	9600
2	29	269 (72300), 321 (23600)	464 (45)	9600
3	31	279 (36000), 298 (33800), 351 (13700)	474 (33)	7400
4 ^[c]	-	266 (24800), 310 (6200)	-	-
5	26	271 (38500), 350 (10900) ^[d]	484 (40)	7900
6	21	279 (35200), 305 (29200), 362 (16400)	504 (32)	7800

[a]: Die fett gedruckten Absorptions- bzw. Emissionsmaxima wurden zur Berechnung der Stokes-Verschiebung verwendet. [b]: Die angegebenen Werte sind der Literatur entnommen.¹³⁴ [c]: Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w). [d]: Bei dem Signal handelt es sich um eine Schulter. Die Wellenlänge des Maximums wurde durch Dekonvolution abgeschätzt.

Während die Absorptionsmaxima des Phenothiazin-Grundgerüsts bei Wellenlängen unterhalb von 290 nm von der geänderten Substitution nahezu unbeeinflusst sind, zeigen die längerwelligen Maxima im Fall der Verbindungen **29** und **31** (Einträge 2 und 3) eine leicht hypsochrome Verschiebung der Wellenlänge im Vergleich zu den entsprechenden thioacetylierten Verbindungen **26** und **21** (Einträge 5 und 6). Lediglich die direkt am Phenothiazin-Grundgerüst substituieren Derivate (Einträge 1 und 4) stimmen in ihren Absorptionswellenlängen nahezu vollständig überein. Die Emissionswellenlängen der Trimethylstannyl-substituierten Verbindungen sind ebenfalls hypsochrom verschoben.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der stannylierten Phenothiazine zeigen untereinander mit denen der thioacetylierten Derivate vergleichbare Verhältnisse, liegen jedoch durchweg geringfügig höher.

3.4.10 Cyclovoltammetrie der trimethylstannylierten Phenothiazine

Die Phenothiazine mit Trimethylstannyl-Terminus **28**, **29** und **31** wurden weiterhin mittels der Cyclovoltammetrie auf ihre Redoxeigenschaften untersucht. Die sich hieraus ergebenden Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 91 dargestellt.

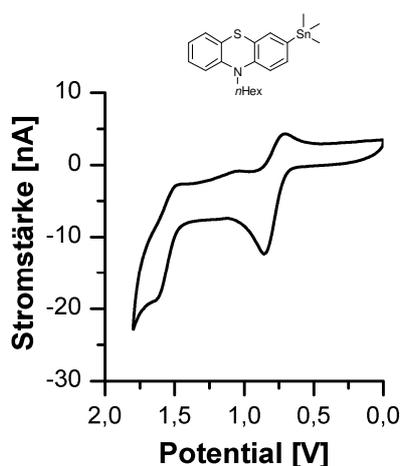
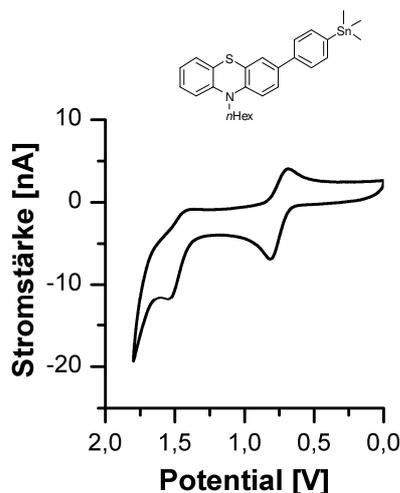
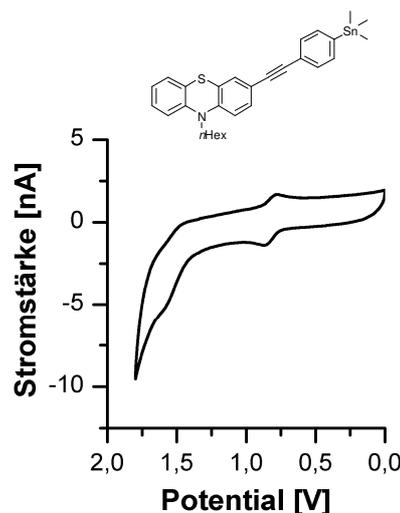
a) Verbindung **28**b) Verbindung **29**c) Verbindung **31**

Abbildung 91: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **28**, **29** und **31** (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 100\text{ mV/s}$, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

Im Cyclovoltammogramm des direkt am Grundgerüst stannylierten Phenothiazins **28** finden sich zwei reversible Oxidationsprozesse bei Halbstufenpotentialen von $E_{1/2}^{(0/+1)} = 721\text{ mV}$ und $E_{1/2}^{(+1/+2)} = 1529\text{ mV}$, wobei die zweite Oxidationswelle von der Oxidation des Lösungsmittels überlagert wird. (Abbildung 91a). Gegenüber der entsprechenden Verbindung mit Thioacetat-Terminus ist das Potential der Erstoxidation damit leicht kathodisch verschoben (Tabelle 16, Einträge 1 und 4).¹³⁴ Dies entspricht den Erwartungen, da die Substitution mit einem metallhaltigen Substituenten die Elektronendichte im Molekül erhöht und so die Oxidation erleichtert.

Das Phenothiazin **29** zeigt ebenfalls zwei separate, jeweils reversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2}^{(0/+1)} = 695\text{ mV}$ und $E_{1/2}^{(+1/+2)} = 1424\text{ mV}$, die durch die leicht erhöhte Elektronendichte weiter in den kathodischen Bereich verschoben sind. Auch in diesem Fall ist das Halbstufenpotential der Erstoxidation damit gegenüber der thioacetylierten Verbindung kathodisch verschoben, jedoch ist die Differenz in diesem Fall deutlich geringer (Tabelle 16, Einträge 2 und 5). Dieser Trend setzt sich im Fall der Verbindung **31** fort. Die Halbstufenpotentiale dieser Verbindung sind mit $E_{1/2}^{(0/+1)} = 767\text{ mV}$ und $E_{1/2}^{(+1/+2)} = 1469\text{ mV}$ gegenüber dem einfachsten stannylierten Phenothiazin **28** anodisch verschoben und entsprechen damit nahezu exakt den Werten des entsprechenden Derivates mit Thioacetyl-Terminus **21**.

Die ermittelten Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 16 (Einträge 1 bis 3) zusammengefasst und den jeweiligen Werten der Phenothiazine mit Thioacetyl-Terminus (Einträge 4 bis 6) gegenübergestellt.

Tabelle 16: Elektronische Eigenschaften der trimethylstannylierten Phenothiazine **28** bis **31**.

Eintrag ^[a]	Phenothiazin	E _{1/2} (Ox.) [mV]	Eintrag ^[a]	Phenothiazin	E _{1/2} (Ox.) [mV]
1	28	721, 1529	4	-	800
2	29	695, 1424	5	26	735
3	31	767, 1469	6	21	770

[a]: Die Daten der zu vergleichenden Phenothiazin-Derivate sind in derselben Zeile dargestellt (Einträge 1 und 4, Einträge 2 und 5 sowie Einträge 3 und 6) und sind jeweils mit Ausnahme einer funktionellen Gruppe (R = SnMe₃ <-> R = -S-Ac) identisch.

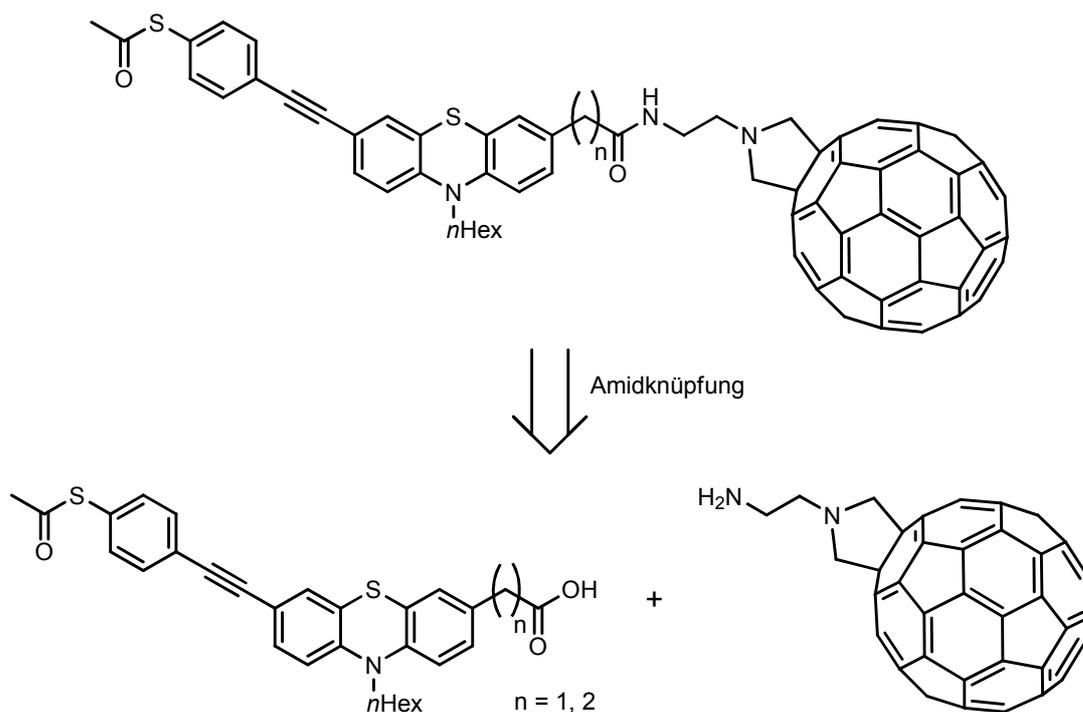
3.4.11 Synthese einer Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade

Ausgehend von den Erfahrungen mit den bereits synthetisierten (Oligo-)Phenothiazinen mit Thioacetyl-Terminus sollten diese im Rahmen dieser Arbeiten nun als Donorkomponente in Elektronendoner-Elektronenakzeptor-Diaden eingesetzt werden die ebenfalls an Metalloberflächen adsorbiert werden können. Neben grundlegenden Untersuchungen zum elektronischen Verhalten solcher Verbindungen sollte auch das Vorhandensein eines photoinduzierten Elektronentransfers untersucht werden.

Als Elektronenakzeptor wurde [C₆₀]Fulleren gewählt, da es durch seine geringe Reorganisationsenergie ein sehr guter und schneller Elektronenakzeptor ist. Weitere Vorteile liegen in der guten spektroskopischen Beobachtbarkeit in der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie und einfachen Berechenbarkeit des Moleküls.

Die Verknüpfung der Donorkomponente mit dem Akzeptor sollte über ein nichtkonjugiertes, einfach und stabil zu erstellendes Gerüst geschehen, wobei vor allem lineare Synthesestufen in Anwesenheit des Fulleren vermieden werden sollten. Erfahrungen mit ähnlichen Verbindungen hatten gezeigt, dass fullerenhaltige Verbindungen zu schlechter Löslichkeit neigen und damit nur sehr schwer zu isolieren sind.¹⁴¹ Um dieses Problem soweit möglich zu umgehen sollte die Fulleren-Komponente möglichst erst im letzten Syntheseschritt mittels einer Amidknüpfung mit dem Phenothiazin-Donor verknüpft werden.

Aus diesen Überlegungen ergab sich das in Schema 54 (oben) dargestellte Molekül als erstes Synthesziel. Die retrosynthetische Analyse des Moleküls führt zu einer Phenothiazin-Carbonsäure (links unten) sowie einem Pyrrolidino-Fulleren (rechts unten).



Schema 54: Zielmolekül und retrosynthetische Analyse bei der Synthese der angestrebten Phenothiazin-Fulleren-Diade.

3.4.11.1 Synthese der Phenothiazincarbonsäure-Einheit

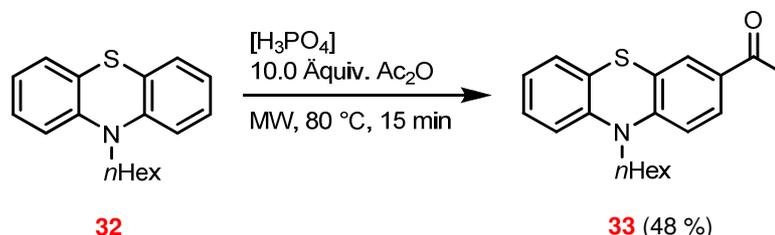
Zunächst sollte mit der Synthese der Phenothiazin-Komponente begonnen werden. Hierbei war die Synthese zweier unterschiedlicher Moleküle denkbar, die sich in der Anzahl der Methylenheiten zwischen dem Phenothiazin-Grundkörper und der Carbonsäureeinheit unterscheiden.

Beide Phenothiazin-Einheiten weisen unterschiedliche Vor- und Nachteile auf:

Die Phenothiazinessigsäure ($n = 1$) weist den geringsten möglichen Abstand zwischen Carbonsäure und Phenothiazin-Grundkörper auf, wodurch die Freiheitsgrade der Rotation in diesem Bereich auf ein Minimum reduziert werden. Dies kommt der angestrebten Selbstorganisation der späteren Fulleren-Phenothiazin-Diaden auf einer Goldoberfläche entgegen. Nachteilig ist hierbei jedoch die Tatsache, dass durch die geringe Distanz zum Phenothiazin-Grundkörper eine Umsetzung der Carbonsäureeinheit zum entsprechenden Amid mittels Enzymkatalyse praktisch ausgeschlossen ist. Weiterhin sind zur Synthese sehr harsche und wenig effiziente Umsetzungen notwendig.

Die Phenothiazinpropionsäure ($n = 2$) ist durch zuverlässige Verfahren mit hoher Ausbeute zugänglich und kann durch die größere Distanz zwischen Carbonsäure und Phenothiazin mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit in einer enzymatischen Amidierung verwendet werden. Nachteilig wirkt sich die höhere Flexibilität der späteren Phenothiazin-Fulleren-Diade aus, die möglicherweise eine schlechtere Selbstorganisation der Moleküle zur Folge haben könnte.

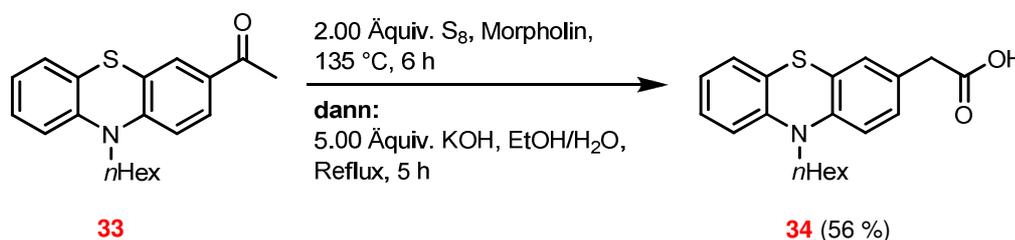
Zunächst wurde mit der Synthese der kürzerkettigen Phenothiazin-Carbonsäure begonnen. Hierzu wurde das Phenothiazinderivat **32** analog zu einem von *Gaina et al.* vorgestellten Verfahren mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer katalytischen Menge Phosphorsäure in einem Mikrowellenreaktor erhitzt (Schema 55).¹³⁵



Schema 55: Direkte Acylierung des Phenothiazins **32** unter dielektrischem Erhitzen.

Das gewünschte acylierte Phenothiazin **33** konnte bereits nach kurzer Reaktionszeit in einer mittleren Ausbeute von 48 % erhalten werden.

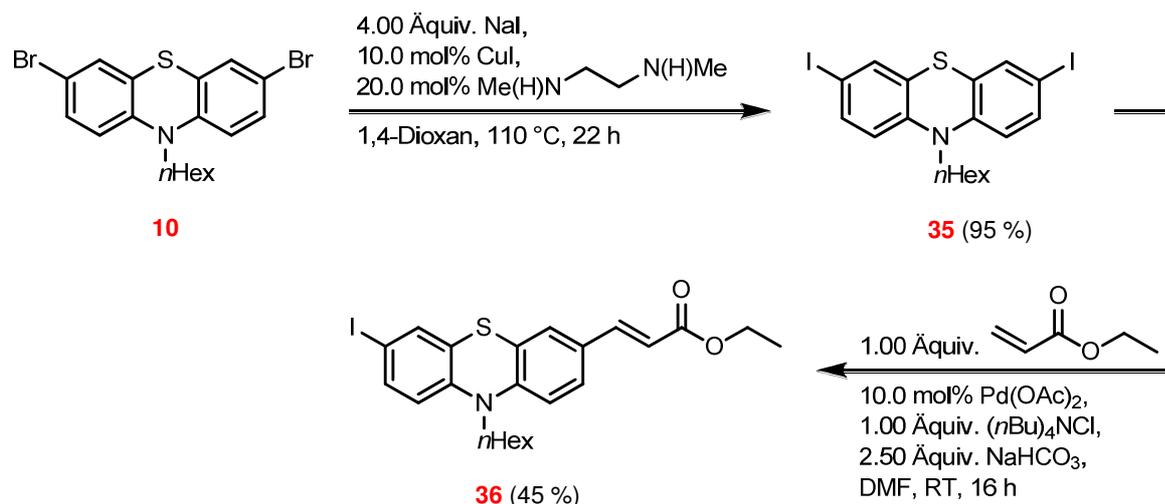
Im weiteren Verlauf soll das so erzeugte acylierte Phenothiazin nun in die entsprechende Carbonsäure übergeführt werden. Hierbei kam eine Variante der *Willgerodt-Kindler*-Reaktion nach *Bauer et al.* zur Anwendung (Schema 56).¹³⁶



Schema 56: Transformation des acylierten Phenothiazins **33** in die korrespondierende Carbonsäure.

Die gewünschte Phenothiazinessigsäure **34** konnte nach aufwändiger Chromatographie in einer Ausbeute von 56 % erhalten werden.

Parallel wurde auch mit der Synthese einer Phenothiazinpropionsäure begonnen. Ausgehend von dem gut zugänglichen Dibromphenothiazin **10** wurde zuerst ein Halogen austausch nach *Buchwald et al.* durchgeführt um so zu dem entsprechenden Diiodphenothiazin **35** zu gelangen, welches in einer sehr guten Ausbeute von 95 % isoliert werden konnte (Schema 57 oben). Die anschließende Umsetzung mit einem Äquivalent Acrylsäureethylester in einer *Heck*-Reaktion unter *Jeffery*-Bedingungen¹³⁷ lieferte das gewünschte Kupplungsprodukt **36** in einer mittleren Ausbeute von 45 % (Schema 57 unten).

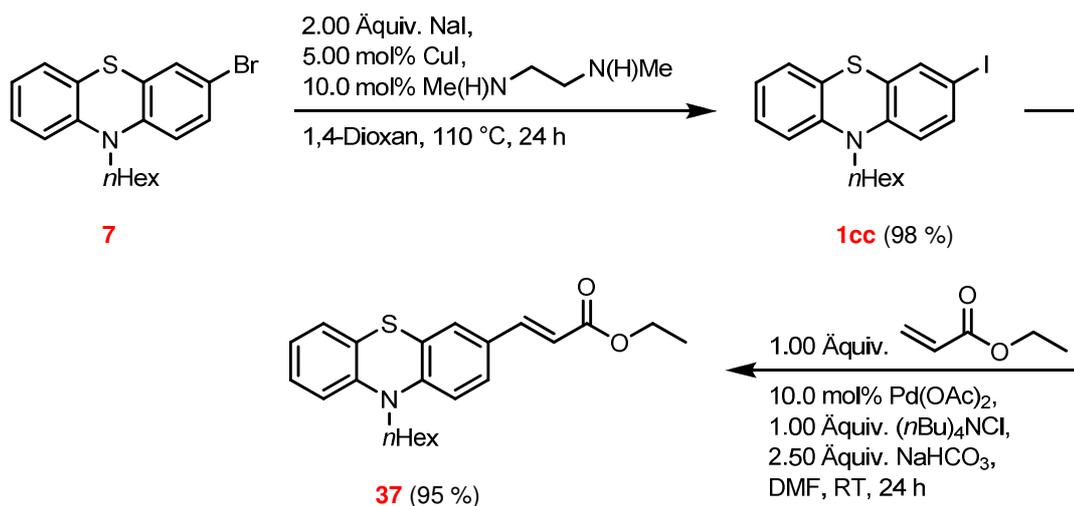


Schema 57: Erste Syntheseschritte zur Darstellung einer Phenothiazinpropionsäure.

Der Grund für die verhältnismäßig geringe Ausbeute liegt vor allem in der Bildung des beidseitig gekuppelten Nebenproduktes.

Das so erhaltene ungesättigte Phenothiazinderivat **36** sollte nun im Folgenden durch Hydrierung mit elementarem Wasserstoff an Palladium(0) auf Aktivkohle in die entsprechende gesättigte Verbindung übergeführt werden. Die gewählten Reaktionsbedingungen entsprachen denen gängiger Verfahren zur Hydrierung von vergleichbaren Acrylsäurederivaten,¹³⁸ führten jedoch in diesem Fall nicht zu der gewünschten Umsetzung. Als Grund hierfür wird das Vorhandensein des Iod-Substituenten im Molekül angenommen, welcher vermutlich oxidativ an das Palladium(0) addiert und so gleichzeitig das Edukt entzieht und den Hydrierkatalysator desaktiviert. Als Anhaltspunkt für diese Vermutung dient die Tatsache, dass in der Reaktionsmischung größere Anteile des dehalogenierten Phenothiazins gefunden wurden.

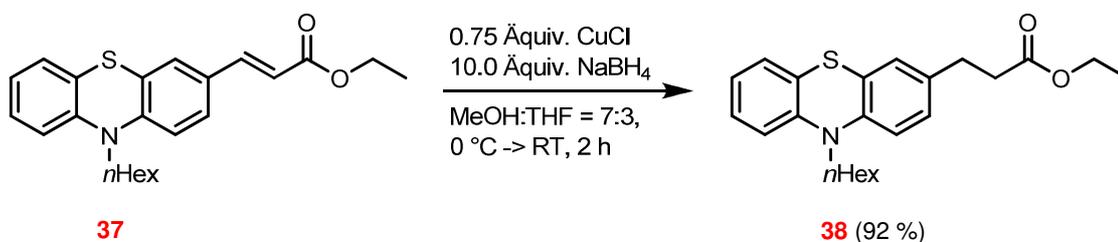
Um derartige Probleme zu vermeiden wurde im Folgenden eine abweichende Syntheseroute gewählt, wobei das für die weitere Funktionalisierung benötigte Halogenatom in 7-Position des Phenothiazins erst nach der Hydrierung eingeführt werden sollte. Ein mögliches Hindernis stellt bei dieser Syntheseroute die Möglichkeit von Mehrfachhalogenierungen in diesem Reaktionsschritt dar. Zunächst wurde die in Schema 57 dargestellte Reaktionsfolge analog mit dem monobromierten Phenothiazin **7** wiederholt (Schema 58).



Schema 58: Aromatischer Halogenaustausch und Heck-Kupplung.

Beide Umsetzungen verliefen in sehr guter Ausbeute und ohne die Bildung erkennbarer Mengen von Nebenprodukten.

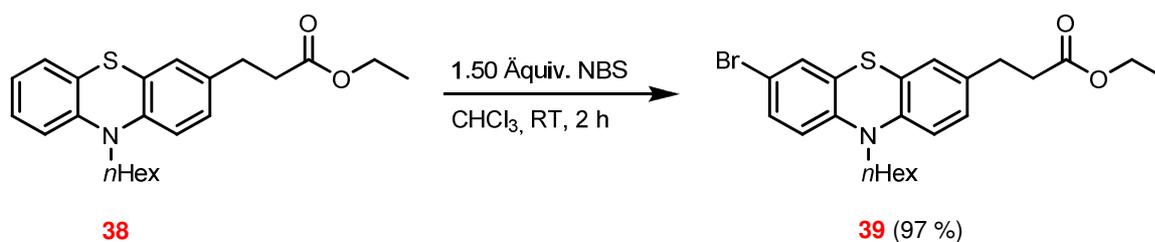
Im Anschluss sollte das Acrylsäurederivat **37** nun durch palladiumkatalysierte Hydrierung mit elementarem Wasserstoff in das entsprechende Propionsäurederivat **38** übergeführt werden. Überraschenderweise konnte auch in diesem Fall nach mehreren Tagen keine Reaktion beobachtet werden. Die Bildung von Nebenprodukten blieb jedoch wie erwartet in diesem Fall aus. In einem weiteren Versuch wurde daher Natriumborhydrid als Hydrierungsreagenz erprobt (Schema 59).



Schema 59: Hydrierung des Phenothiazin-Acrylsäurederivates **37** mit Natriumborhydrid.

Auf diesem Weg konnte die gewünschte Verbindung **38** schließlich in einer guten Ausbeute von 92 % isoliert werden. Der Fortschritt der Reaktion ließ sich durch die Abnahme der deutlich erkennbaren Tageslichtfluoreszenz des Acrylsäurederivates **37** sehr einfach beobachten.

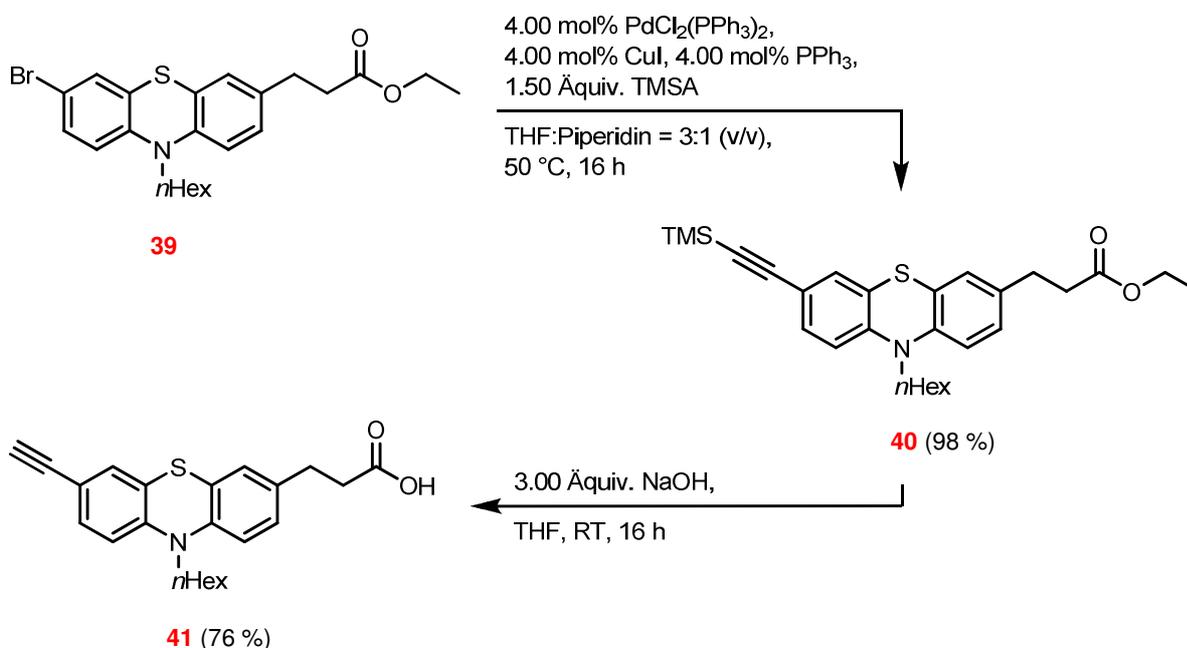
Um die weitere Funktionalisierung des Phenothiazin-Grundgerüsts zu ermöglichen sollte im nächsten Schritt ein Bromatom in 7-Position eingeführt werden. Dies geschah wie bereits in der Vergangenheit an ähnlichen Systemen erfolgreich erprobt mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) (Schema 60).



Schema 60: Bromierung von **38** in 7-Position des Phenothiazins.

Das gewünschte Bromphenothiazin **39** konnte in einer sehr guten Ausbeute von 97 % isoliert werden. Die vermutete Bildung von Nebenprodukten durch mehrfache Bromierung wurde trotz des eingesetzten Überschusses an NBS nicht beobachtet.

Im Folgenden sollte durch die *Sonogashira*-Kupplung des Bromphenothiazins **39** mit TMSA und anschließendes Entfernen der Silylschutzgruppe das für die weitere Synthese benötigte terminale Ethinyl-Phenothiazin **41** bereitgestellt werden (Schema 61).

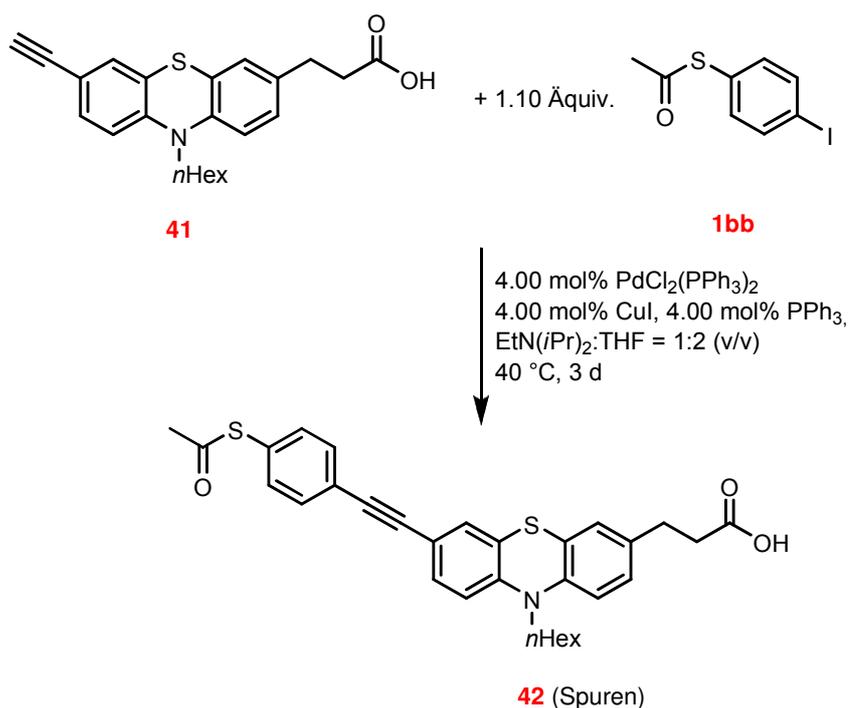


Schema 61: Synthese der Ethinylphenothiazin-Carbonsäure **41**.

Die Umsetzung des Bromphenothiazins zum Trimethylsilylethinyl-Derivat verlief analog zu vergleichbaren Umsetzungen mit einer isolierten Ausbeute von 98 % nahezu vollständig. Abweichend von den üblichen Bedingungen wurde in diesem Fall im nun folgenden Schritt zum Entfernen der Silylschutzgruppe von Verbindung **40** Natriumhydroxid an Stelle einer Fluorid-Ionenquelle als Entschützungsreagenz verwendet, da auf diese Weise gleichzeitig die notwendige Spaltung des Ethylesters erreicht werden konnte und so die freie Carbonsäure erhalten wurde. Ein späteres Entfernen des Ethylesters wäre zwar im Hinblick auf die weiteren geplanten Umsetzungen hilfreich gewesen, erschien aber in Anbetracht der Basenlabilität der im folgenden Schritt einzuführenden Thioacetyl-Funktion nicht als sinnvoll.

bzw. nicht möglich. Die Verbindung **41** konnte in einer guten Ausbeute von 76 % erhalten werden, allerdings war mit fortschreitender Reaktionszeit eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten zu erkennen.

Abschließend sollte nun in einer weiteren *Sonogashira*-Kupplung die für die Oberflächenadsorption notwendige Thioacetylphenyl-Gruppe eingeführt werden und so die Synthese des phenothiazinhalten Abschnitts der angestrebten Diade beendet werden. Die Umsetzung wurde analog zu den in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Synthesen durchgeführt (Schema 62).



Schema 62: Umsetzung der Alkincarbonsäure **41** mit 4-Iodacetylthiophenol **1bb**.

Zwar konnten geringe Mengen des erwarteten Kupplungsproduktes **42** im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, allerdings fand sich im MALDI-Massenspektrum eine große Anzahl weiterer Substanzen, deren Molekülmassen beginnend mit $m/z = 487$ jeweils eine Differenz von $m/z = 108$ gegenüber der Vorherigen aufwiesen. Die Molekülmasse $M = 487$ konnte dem in Abbildung 92 für $n = 0$ dargestellten, freien Thiol zugewiesen werden, die höheren Molekülmassen könnten den Verbindungen $n > 0$ entsprechen.

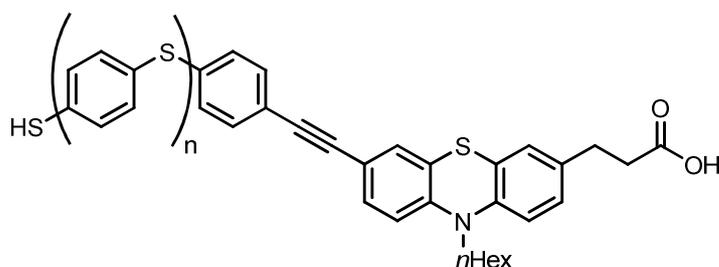
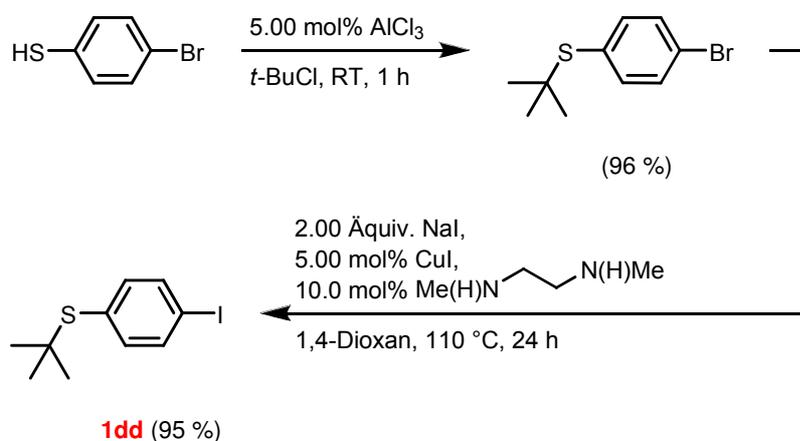


Abbildung 92: Nebenprodukte bei der Synthese des thioacetylierten Phenothiazins **42** ($m/z = 478 + n \cdot 108$).

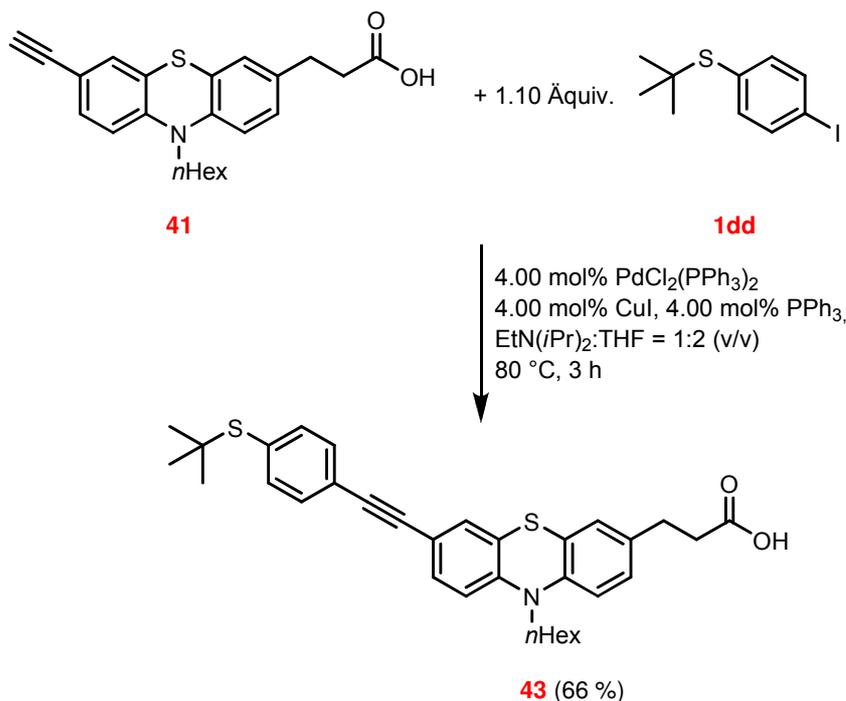
Ursache für die Bildung dieser Nebenprodukte könnte die Deprotonierung der Carbonsäure durch die Aminbase sein, wodurch mit dem Carboxylat-Anion eine stärker nucleophile Base im Reaktionsgemisch erzeugt worden wäre. Diese könnte zur Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe des ebenfalls im Molekül vorhandenen Thioacetyl-Substituenten geführt haben. Das freie Thiol kann wiederum leicht deprotoniert werden und so weitere Reaktionen eingehen. Auch eine Beteiligung des Palladiumkatalysators an der Bildung der in Abbildung 92b vorgeschlagenen Strukturen wäre denkbar.

Um die aufgetretenen Probleme durch die unzureichende Stabilität der Acetyl-Schutzgruppe zu umgehen sollte ein zu der Verbindung **1bb** alternativer Synthesebaustein mit einer deutlich stabileren *tert*-Butyl-Schutzgruppe hergestellt werden. Ausgehend von 4-Bromthiophenol wurde daher zuerst unter Einwirkung katalytischer Mengen von Aluminiumchlorid die *tert*-Butyl-Schutzgruppe eingeführt und so in guter Ausbeute von 96 % der bromierte Thioether erhalten (Schema 63). Anschließend wurde der bromierte Aromat abermals mittels eines aromatischen Halogenaustausches in das entsprechende Iodid **1dd** übergeführt (Schema 63).



Schema 63: Darstellung des Synthesebausteins **1dd** aus Bromthiophenol.

Die angestrebte Verbindung **1dd** wurde mit einer Ausbeute von 95 % erhalten und in einer *Sonogashira*-Kupplung mit der zuvor dargestellten Ethinyl-Phenothazincarbonsäure **41** umgesetzt (Schema 64).

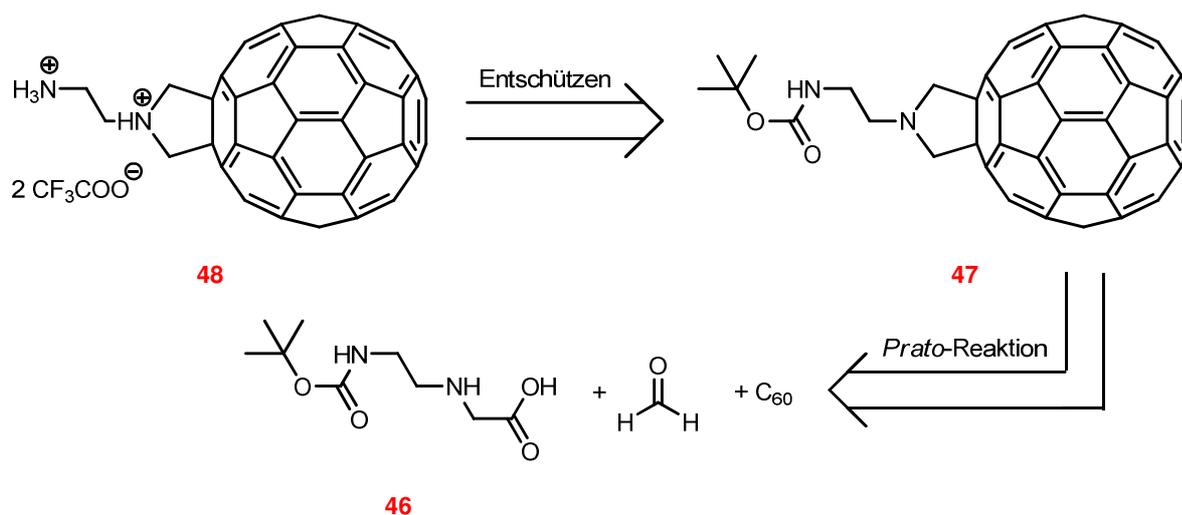


Schema 64: Synthese der Phenothiazin-Carbonsäure **43** mit geschützter Thiol-Funktionalität.

Die gewünschte Verbindung **43** konnte in einer mittleren Ausbeute von 66 % in Form eines auffallend festkörperfluoreszenten Feststoffs erhalten werden. Durch die robustere *tert*-Butyl-Schutzgruppe des Thiols konnte die Reaktionstemperatur bei dieser Umsetzung deutlich erhöht werden, was eine Verkürzung der Reaktionszeit von 3 d auf 3 h zur Folge hatte.

3.4.11.2 Synthese eines Aminofullerens

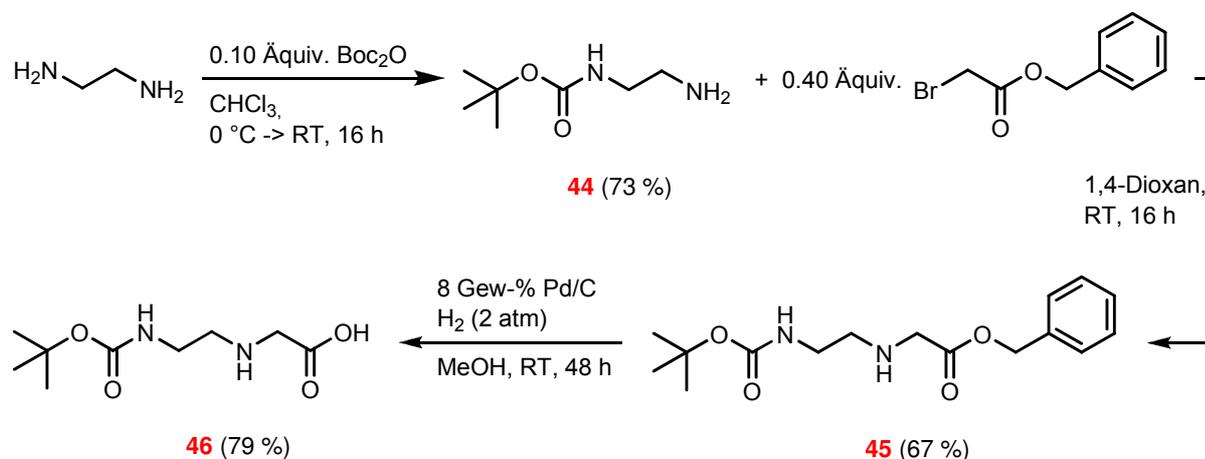
Nach erfolgreicher Synthese einer Phenothiazin-Carbonsäure (vgl. Abschnitt 3.4.11.1) wurde mit der Darstellung eines Amino-[C₆₀]fullerens begonnen. Hierbei sollte vor allem eine symmetrische Anknüpfung an den C₆₀-Grundkörper erreicht werden, um so eine einfache Analyse der entstehenden Verbindungen zu gewährleisten. Weiterhin sollte wie schon im Fall der Phenothiazin-Carbonsäure **43** eine Alkylkette aus mindestens zwei Kohlenstoffatomen die Aminofunktionalität von allen weiteren, sterisch anspruchsvollen Molekülteilen trennen um so die Möglichkeit einer enzymatischen Umsetzung grundsätzlich zu erhalten. Weiterhin soll durch die Unterbrechung des konjugierten Systems die elektronische Entkopplung beider Molekülteile sichergestellt werden. Die retrosynthetische Analyse des angestrebten Amino[C₆₀]fullerens ist in Abbildung 90 dargestellt.



Schema 65: Retrosynthetische Analyse des benötigten Aminofullerens **48**.

Der Schlüsselschritt der geplanten Synthese ist hierbei die *Prato*-Reaktion, bei der ein *N*-funktionalisiertes Pyrrolidin aus einer ebenfalls *N*-funktionalisierten β -Aminocarbonsäure, einem Aldehyd und dem $[\text{C}_{60}]$ Fulleren aufgebaut wird.¹³⁹ Wird Formaldehyd als Aldehyd verwendet, entsteht hierbei ein C2-symmetrisches $[\text{C}_{60}]$ Fulleren-Derivat.

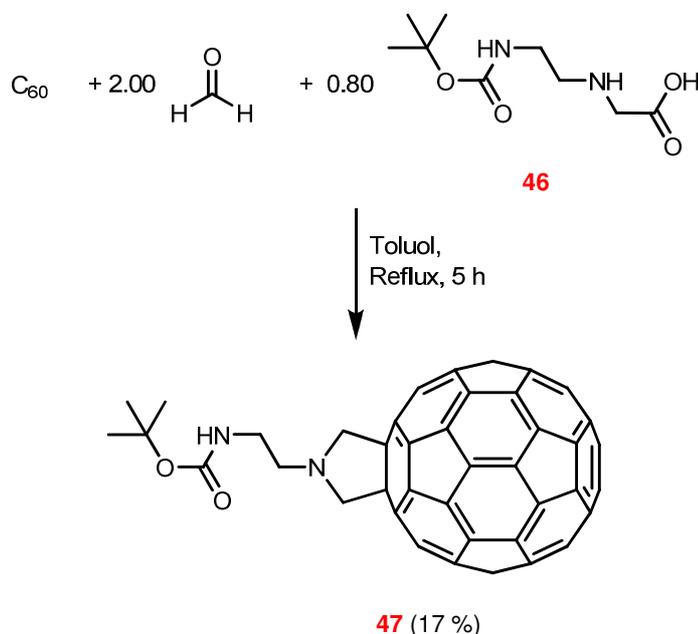
Die Darstellung der benötigten β -Aminocarbonsäure **46** erfolgte ausgehend von Ethylendiamin. Dazu wurde das Diamin zunächst einseitig mit einer *tert*-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe (Boc-Schutzgruppe) versehen (Schema 66 oben).¹⁴⁰ Anschließend wurde das so in guter Ausbeute erhaltene Amin **44** in einer nucleophilen Substitution mit Bromessigsäurebenzylester zu dem Intermediat **45** umgesetzt und durch hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppe in die gewünschte Aminosäure **46** übergeführt (Schema 66 rechts und unten).¹³⁹



Schema 66: Synthese der β -Aminocarbonsäure **46** zum Einsatz in der *Prato*-Reaktion.

Schließlich sollte die so erhaltene Verbindung **46** in einer *Prato*-Reaktion mit $[\text{C}_{60}]$ Fulleren und Formaldehyd zur Reaktion gebracht um so das gewünschte, Boc-geschützte Amino-

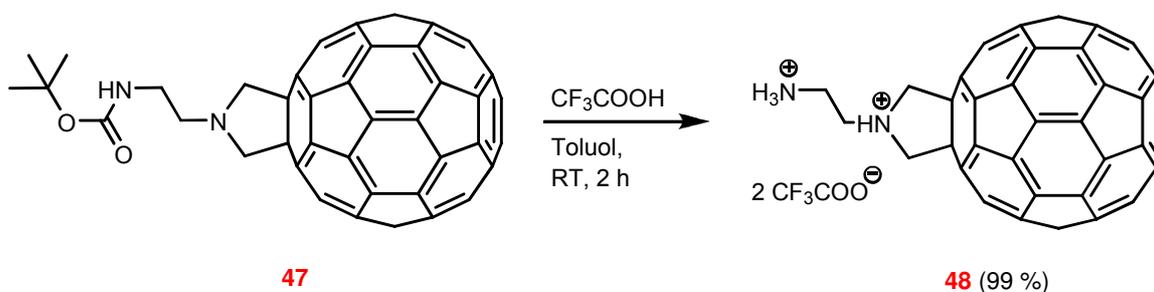
Fulleren **47** zu erhalten (Schema 67). Durch die Positionierung der für die weitere Substitution benötigten, zusätzlichen Aminofunktion in der Aminosäure-Komponente wird hierbei ein spiegelsymmetrisches Fullerenderivat erhalten. Dies erleichtert vor allem die ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Verbindung erheblich, da die Anzahl der unterscheidbaren Kohlenstoffatome auf ein Minimum reduziert wird.



Schema 67: Prato-Reaktion zur Synthese des C2-symmetrischen Fullerenderivates **47**.

Das Fulleren **47** konnte hierbei nach aufwändiger Säulenchromatographie in einer geringen Ausbeute von 17 % bezogen auf die Aminosäurekomponente erhalten werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass analog zu vergleichbaren Umsetzungen ein großer Teil des nicht umgesetzten $[\text{C}_{60}]$ Fullerens zurückgewonnen wurde, entspricht dies einer Konversion von 45 % bezogen auf die effektiv verwendete Menge des Fullerenes.¹⁴¹

Im Anschluss wurde die Boc-Schutzgruppe des Amins durch Reaktion mit Trifluoressigsäure entfernt und so das Bis-Trifluoroacetat **48** erhalten.

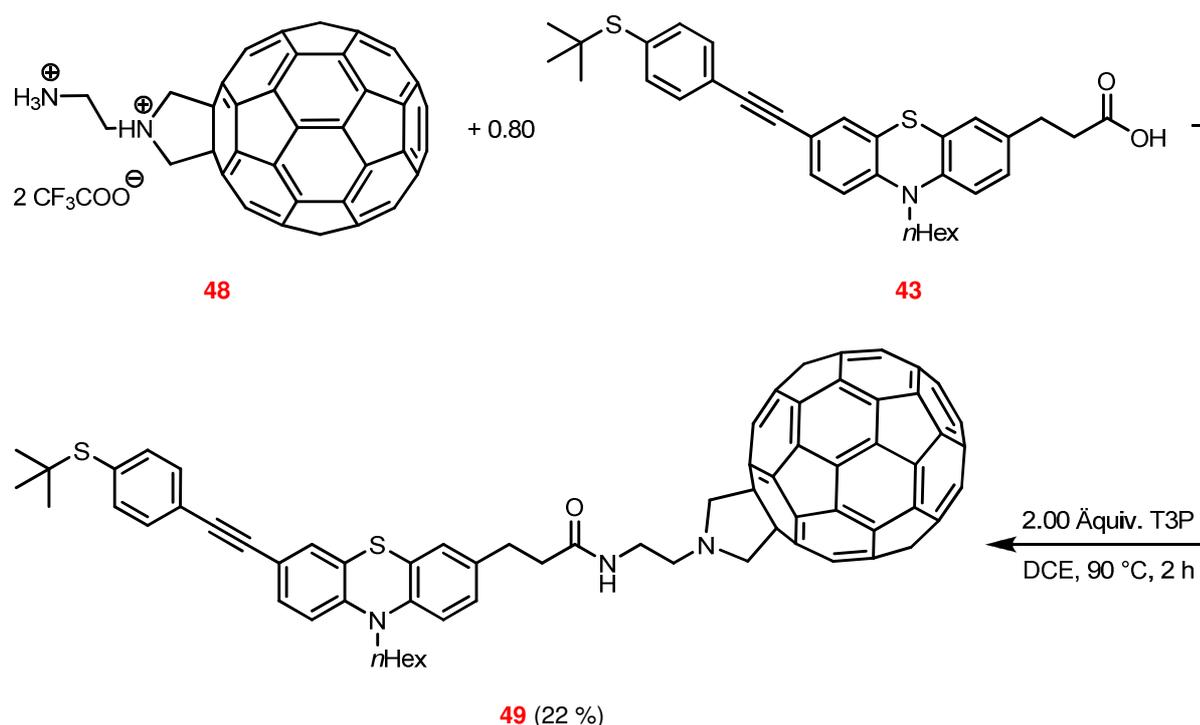


Schema 68: Entschützung des Boc-geschützten Amins mit Trifluoressigsäure.

Da sich die Aufreinigung der sehr polaren Verbindung aufgrund der nahezu vollständigen Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln als schwierig erwies wurde diese

nach Kontrolle der vollständigen Umsetzung mittels MALDI-Massenspektrometrie lediglich durch Waschen mit Toluol von möglichen Resten des Eduktes **47** befreit und nach Trocknung im Hochvakuum direkt weiter umgesetzt.

Die folgende Umsetzung der Verbindung **48** mit der Phenothiazin-Carbonsäure **43** erfolgte trotz der Bildung vieler Nebenprodukte unter Verwendung des Amid-Knüpfungsreagenzes T3P, da alternative Reagenzien in vorangegangenen Arbeiten mit vergleichbaren Knüpfungspartnern zu noch wesentlich unbefriedigenderen Ergebnissen geführt hatten (Schema 69).¹⁴¹



Schema 69: Synthese der Phenothiazin-Fulleren-Diade **49**.

Obwohl die Reaktionskontrolle mittels MALDI-Massenspektrum die Bildung nur weniger in nennenswerten Mengen entstandener Nebenprodukte anzeigte, erwies sich die anschließende Säulenchromatographie als äußerst aufwendig. Nach einer ersten Aufreinigung konnte die noch leicht verunreinigte Substanz in 22 % Ausbeute erhalten werden. Durch wiederholte Chromatographie mit unterschiedlichen Eluenten konnten schließlich 11 mg der Diade **49** rein erhalten werden. Darüber hinaus wurden 12 mg eines Gemisches mit dem korrespondierenden, freien Thiol erhalten, welches erst während der wiederholten Säulenchromatographie durch Verlust der *tert*-Butyl-Schutzgruppe des Schwefels entstand.

3.4.12 Charakterisierung der Phenothiazin-Fulleren-Diade und ihrer Vorstufen

Bei den dargestellten Phenothiazin-Derivaten **37**, **39** bis **41** und **43** handelt es sich hell- bis tiefgelbe Harze, die teilweise eine intensive gelb-grüne (Verbindung **37**) oder blau-grüne (Verbindungen **40**, **41** und **43**) Fluoreszenz in Lösung aufweisen. Diese Emission bleibt auch im Harz bei gleicher Wellenlänge erhalten, im Falle der nach langer Lagerung kristallisierenden Verbindung **43** ist diese Festkörperfluoreszenz besonders deutlich ausgeprägt. Die Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Bei den [C₆₀]Fulleren-Derivaten **47**, **48** und der Diade **49** handelt es sich um dunkel- bzw. hellbraune Feststoffe mit teils (Verbindung **47** und **49**) geringer Löslichkeit in wenig polaren, organischen Lösungsmitteln. Eine sichtbare Fluoreszenz ist nicht vorhanden.

Die ¹H-NMR-Spektren aller vorgestellten Phenothiazin-Derivate zeichnen sich neben den Signalen des Phenothiazin-Gerüsts (vgl. Abbildung 93, Signale B-H und K-M) besonders durch zwei Triplets bei einer chemischen Verschiebung von δ 2.56 bis 2.59 und δ 2.81 bis 2.83 aus (vgl. Abbildung 93, Signale I und J). Eine Ausnahme bildet die nicht hydrierte Verbindung **37**, die stattdessen zwei Dubletts bei δ 6.42 und 7.55 mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 16.0$ Hz aufweist die charakteristisch für die E-konfigurierten Doppelbindung des Acrylsäurerestes sind. In den ¹³C-NMR-Spektren findet sich bei allen Phenothiazin-Derivaten **37**, **39** bis **41** und **43** das typische Signal des quaternären Kohlenstoffkerns der Carbonylgruppe zwischen δ 172.8 und 174.0. Darüber hinaus lässt sich die Verbindung **39** im ¹³C-NMR eindeutig durch das Signal des Brom-substituierten Kohlenstoffkerns bei δ 114.5 identifizieren, während sich die Verbindungen **40** und **41** zusätzlich durch die Signale der sp-hybridisierten Kohlenstoffkerne im Bereich von δ 78.7 bis 105.5 auszeichnen. Das Vorhandensein der *tert*-Butyl-Schutzgruppe im Fall der Verbindung **43** lässt sich deutlich anhand der Signale der Methylgruppen bei δ 31.2 und des quaternären Kohlenstoffkerns bei δ 46.7 belegen. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung ist exemplarisch in Abbildung 93 dargestellt.

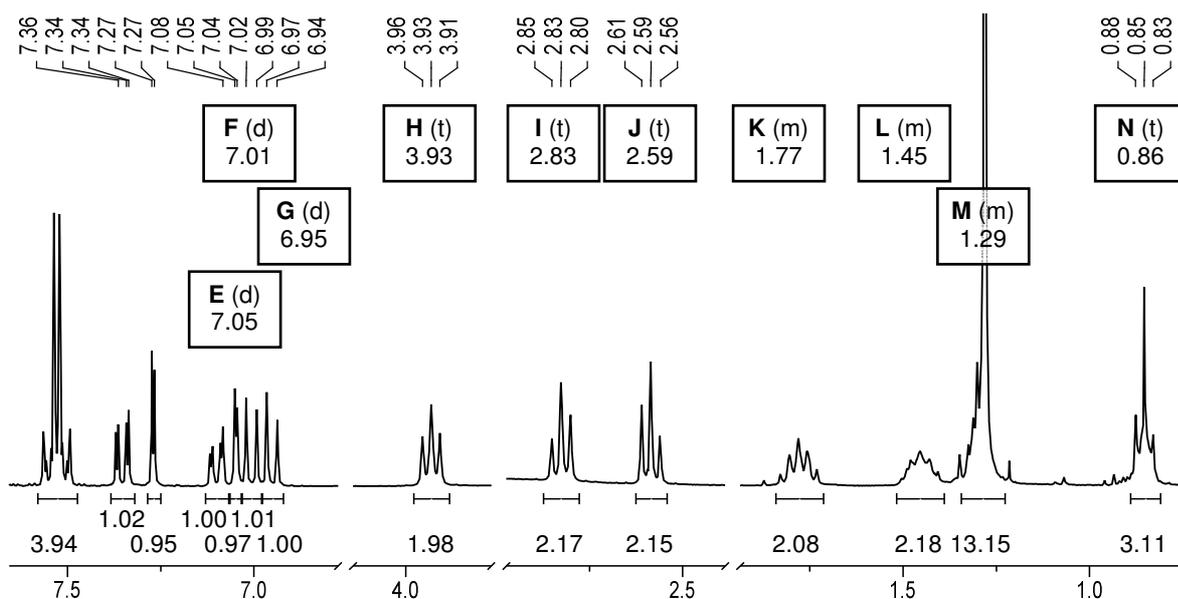


Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **43** (126 MHz, Aceton- d_6 , 297 K).

Im ^1H -NMR-Spektrum des löslichen Pyrrolidino- $[\text{C}_{60}]$ Fullerens **47** findet sich das intensive Singulett der Resonanz der *tert*-Butyl-Protonen der Boc-Schutzgruppe bei δ 1.52, gefolgt von den beiden Signalen der CH_2 -Gruppen des Ethyl-Spacers bei δ 3.26 und 3.70. Das Signal der CH_2 -Gruppen des Pyrrolidinrings erscheint als Singulett bei δ 4.47. Das am Stickstoffatom gebundene Proton erzeugt schließlich ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ 5.28.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines mittels der *Prato*-Reaktion funktionalisierten, C2-symmetrischen $[\text{C}_{60}]$ Fullerens sollten aufgrund dessen Symmetrie nur 17 unterschiedliche Signale des Fullerenkörpers aufzufinden sein, wobei 4 Signale eine vergleichsweise geringere Intensität aufweisen (Abbildung 94).

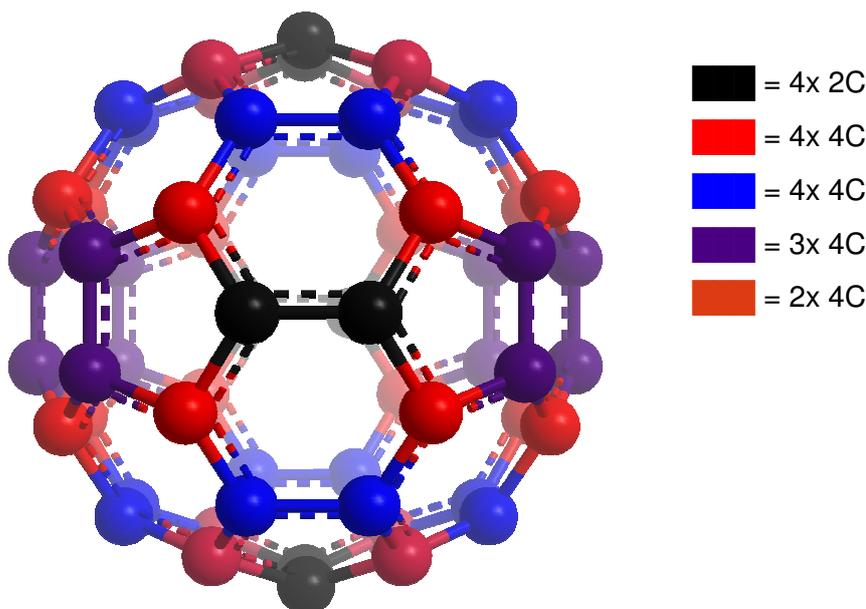


Abbildung 94: Darstellung der Symmetrie des mittels *Prato*-Reaktion funktionalisierten $[C_{60}]$ Fullerens.

Ausgehend von der Anknüpfungsstelle (Abbildung 94, schwarze Atome in der Bildmitte) lassen sich anhand der farblich markierten Kohlenstoffatome jeweils 4 oder 2 Atome mit identischer chemischer Umgebung erkennen. Die Spiegelebene wird durch die vier ebenfalls schwarz gefärbten Kohlenstoffatome am oberen bzw. unteren Bildrand aufgespannt. Im experimentell erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **47** lassen sich diese Signale und ihre erwarteten Intensitätsverhältnisse im Bereich von δ 70.8 bis 147.5 erkennen (Abbildung 95).

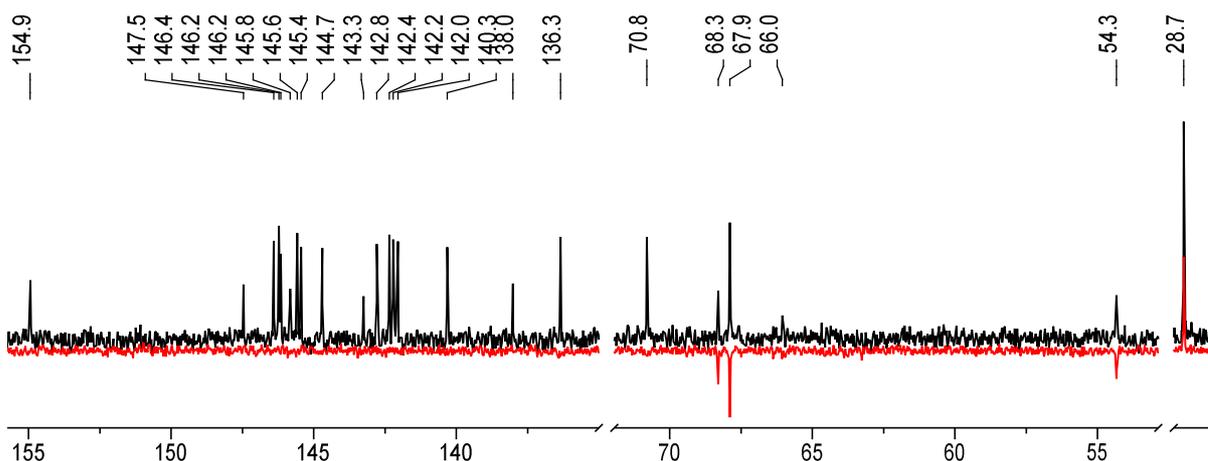


Abbildung 95: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (schwarz) und ^{135}C -DEPT-Spektrum (rot) der Verbindung **47** (75 MHz, $CDCl_3$, 296 K).

Darüber hinaus erzeugt die Carbonylgruppe ein charakteristisches, stark tieffeldverschobenes Signal bei δ 154.9. Die chemisch äquivalenten CH_2 -Gruppen des Pyrrolidin-Ringes erzeugen ein Signal bei δ 67.9, während die Signale bei δ 68.3 und 54.3

den beiden CH₂-Gruppen des Ethyl-Spacers zuzuordnen sind. Die *tert*-Butylgruppe ist schließlich anhand der Signale bei δ 66.0 und 28.7 zu erkennen.

Aufgrund der hohen Molekülmassen wurden von den in diesem Abschnitt besprochenen Verbindungen ausnahmslos MALDI-Massenspektren aufgenommen. In diesen findet sich erwartungsgemäß lediglich der jeweilige Molekülpeak, welcher mit steigender Molekülgröße eine deutliche Strukturierung entsprechend der Isotopenverteilung des Kohlenstoffs zeigt. Das MALDI-Massenspektrum der Diade **49** ist in Abbildung 96 dargestellt. Eine deutliche Fragmentierung unter Abspaltung von [C₆₀]Fulleren, wie sie von *N. Bucci* bei verwandten Verbindungen festgestellt wurde, konnte nicht beobachtet werden.¹⁴²

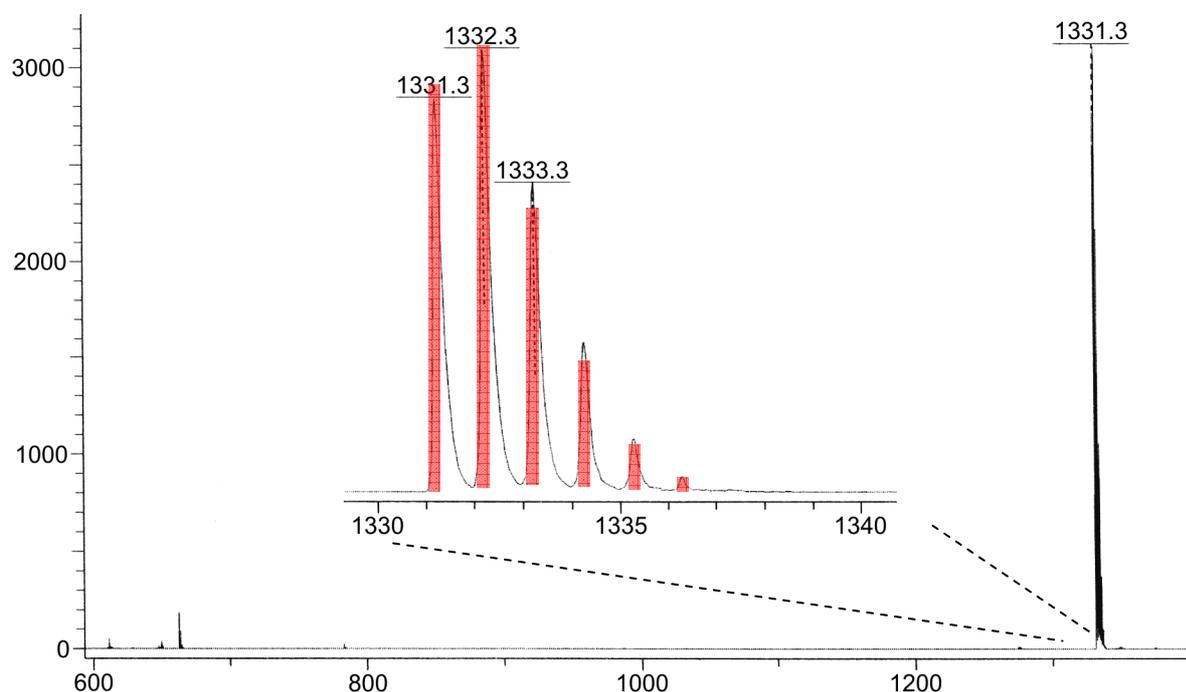


Abbildung 96: MALDI-Massenspektrum der Verbindung **49** mit Vergrößerung des Molekülsignals (DCTB, THF). Die überlagerten, roten Markierungen entsprechen den anhand der natürlichen Isotopenverteilung errechneten Intensitätsverhältnissen der Molekülmassen.

3.4.13 Photophysikalische Eigenschaften der Phenothiazin-Fulleren-Diade

Die Phenothiazin-Fulleren-Diade **49** sowie die direkte Vorstufe **43** wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Signale im Absorptionsspektrum der Diade **49** stellen hierbei offenbar eine Überlagerung der Spektren beider Vorstufen dar (Abbildung 97 und Tabelle 17).

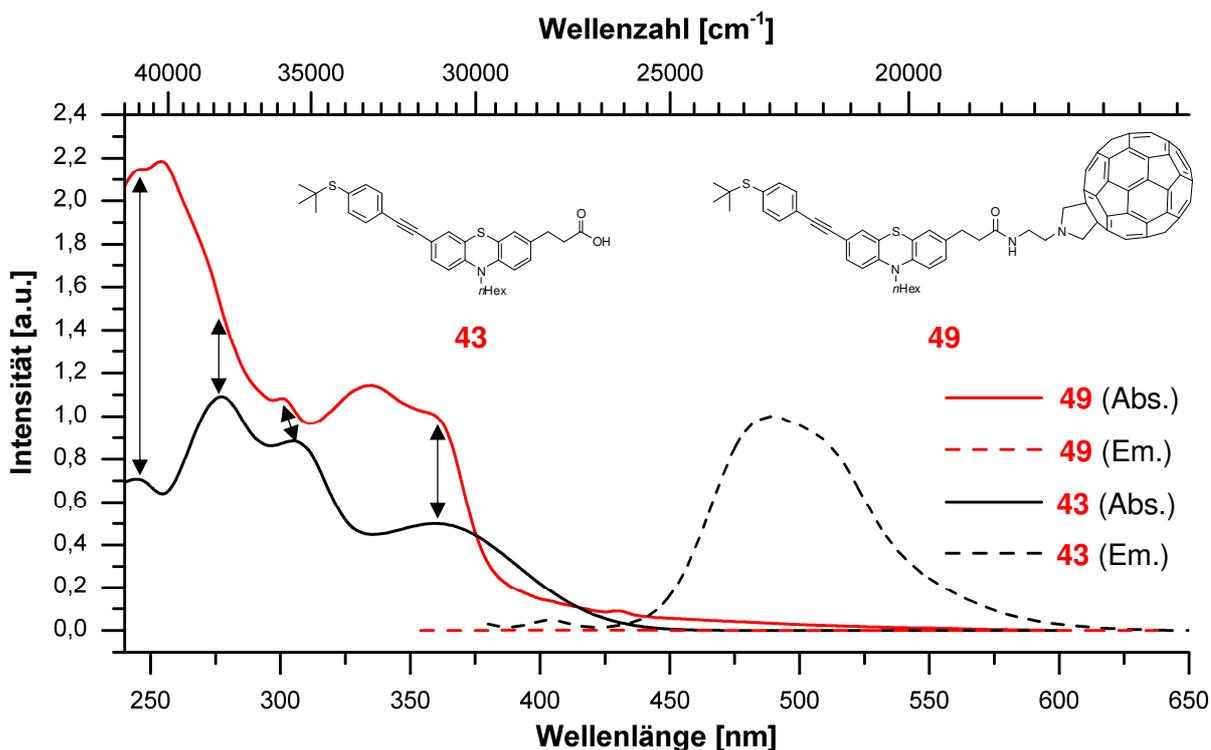


Abbildung 97: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **43** und **49** (295 K, CH₂Cl₂).

Die kürzest- und längstwelligen Absorptionsbanden der Phenothiazin-Carbonsäure **43** bei 245 und 360 nm sind unverändert im UV/Vis-Spektrum der Verbindung **49** zu erkennen, die Bande bei 278 nm ist als leichte Schulter ebenfalls vorhanden. Lediglich die Adsorptionsbande bei 305 nm ist im Spektrum der Diade leicht hypsochrom verschoben. Die Adsorptionsbanden des Pyrrolidino-[C₆₀]Fullerens, welche aus Gründen der Löslichkeit in einem abweichenden Lösungsmittel aufgezeichnet werden mussten, stimmen dennoch gut mit den Werten der Diade überein. Der Erhalt der Adsorptionsbanden beider Vorstufen bekräftigt die erhoffte Entkopplung der Phenothiazin- und Fulleren-Domäne im elektronischen Grundzustand. Eine weitere Bestätigung für die Bildung der gewünschten Phenothiazin-Fulleren-Diade liefert die intensitätsschwache Bande bei 430 nm (Tabelle 17, Eintrag 3), die typisch für [6,6]-verbrückte Monoaddukte des [C₆₀]Fulleren ist.^{141, 143}

Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren der Verbindungen **43** und **49** nach Normierung zeigt bei gleicher Absorption eine sehr deutliche Löschung der Fluoreszenz im Falle der Diade an, was auch mit der augenscheinlichen Beobachtung übereinstimmt. Für die Diade ergibt sich eine relative Quantenausbeute von weniger als 1 % ($\Phi_{\text{rel}} < 1\%$) im Vergleich zu der Referenzverbindung **43**. Die Daten der Absorptions- und Emissionsspektroskopie der besprochenen Verbindungen sind gemeinsam in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Phenothiazin-Fulleren-Diade **49** und ihrer Komponenten **43** und **48**.

Eintrag	Verbindung	Absorption $\lambda_{\text{max, Abs.}} [\text{nm}]^{[a], [b]}$	Emission $\lambda_{\text{max, Em.}} [\text{nm}] (\Phi_f) [\%]^{[c]}$	Stokes-Versch. $[\text{cm}^{-1}]$
1 ^[d]	48	255, 326, 431 (w), 704 (w)	-	-
2	43	245, 278, 305, 360	490 (43)	7400
3	49	246, 255, 300, 335, 360 , 430 (w)	410 (< 1)	3400

[a]: Die fett gedruckten Absorptionsmaxima wurden zur Berechnung der Stokes-Verschiebung verwendet. [b] w = weak; Die Adsorptionsbande weist einen sehr geringen Extinktionskoeffizienten auf. [c]: Als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w). [d] Die angegebenen Werte sind der Literatur entnommen und wurden in THF bestimmt.¹³⁹

Die Absorptionseigenschaften der Verbindungen legen eine Entkopplung von Donor und Akzeptor im elektronischen Grundzustand nahe, während die in der Emissionsspektroskopie festgestellte Löschung der Fluoreszenz der Phenothiazincarbonsäure **43** auf eine deutliche Kommunikation der beiden Molekülteile im elektronisch angeregten Zustand hinweist.

3.4.14 Cyclovoltammetrie der Phenothiazin-Fulleren-Diade

Die Diade wurde weiterhin mittels Cyclovoltammetrie auf ihre Redox Eigenschaften untersucht, wobei aufgrund der geringen verfügbaren Substanzmenge nur relativ intensitätsschwache Cyclovoltammogramme erhalten wurden. Im kathodischen Bereich finden sich in guter Übereinstimmung mit verwandten Systemen die drei reversiblen Reduktionen des $[\text{C}_{60}]$ Fullerens bei $E_{1/2} = -638$ mV, $E_{1/2} = -1035$ mV und $E_{1/2} = -1589$ mV (Abbildung 98a).¹⁴¹ Im anodischen Bereich findet sich bei $E_{1/2} = 729$ mV die ebenfalls reversible Oxidation der Phenothiazin-Einheit, womit der Wert mit dem der Phenothiazin-Vorstufe **43** von $E_{1/2} = 733$ mV im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist. (Abbildung 98b). Diese Beobachtung stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen von *M. Hauck* überein.¹⁴¹

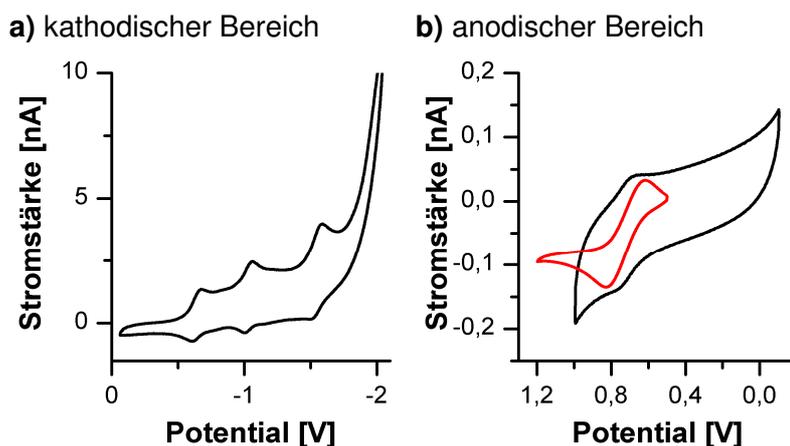


Abbildung 98: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **43** und **49** (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 100\text{ mV/s}$, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode). ■ = **43**, ■ = **49**

Unerwartet ist dagegen die deutliche Änderung des Cyclovoltammogramms, welche bei Wahl eines größeren Potentialbereiches und somit direkt aufeinanderfolgender Oxidation und Reduktion der Verbindung zu beobachten ist (Abbildung 99a). In diesem Fall ist im anodischen Bereich lediglich die Oxidation des Phenothiazin-Gerüsts schwach vorhanden, während die zugehörige Reduktionswelle praktisch nicht zu erkennen ist. Im kathodischen Bereich des Cyclovoltammogramms sind nur noch zwei der ursprünglich drei Redoxvorgänge deutlich zu erkennen, während die Erstreduktion des Fullerenes bei $E_{1/2} = -638\text{ mV}$ nur noch in sehr geringem Maße zu beobachten ist. Auch sind die zugehörigen Oxidationswellen nur schwach ausgeprägt. Mögliche Ursachen hierfür sind Adsorptionseffekte oder Reaktionen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies wie sie in ähnlicher Form auch im Fall der Phenothiazin-Vorstufe **43** bereits bei einer geringfügigen Erweiterung des Potentialbereiches zu beobachten sind (Abbildung 99b).

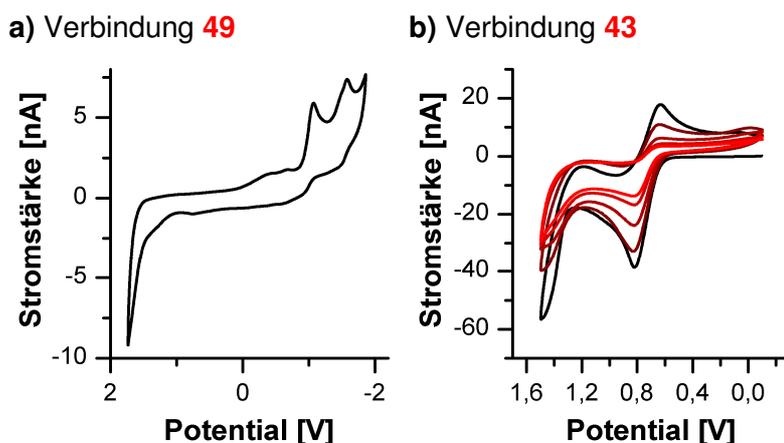
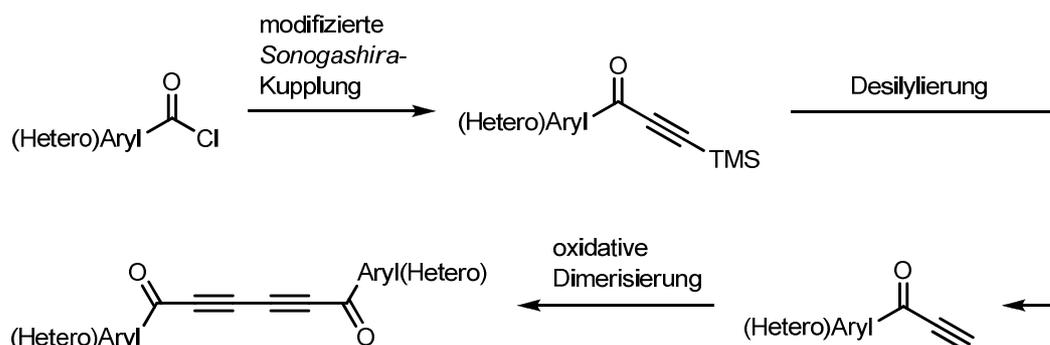


Abbildung 99: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **43** und **49** bei erweitertem Potentialbereich (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 100\text{ mV/s}$, Leitsalz: $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$, Pt-Arbeits Elektrode, Pt-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode).

4 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und erprobte *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Sequenz kann grundsätzlich zur Ein-Topf-Synthese verschiedener weiterer Heterocyclen eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 3.2.1.2). Ein besonders interessantes Intermediat ergäbe sich durch den Einsatz von Säurechloriden als Edukt der Synthesesequenz, wobei 1,6-substituierte Hexa-2,4-diine-1,6-dione erhalten würden (Schema 70).



Schema 70: Mögliche Ein-Topf-Synthese von substituierten Hexa-2,4-diine-1,6-dionen.

Die praktische Durchführbarkeit der Synthese im Ein-Topf-Verfahren erscheint aussichtsreich, da die Teilschritte der Desilylierung¹⁴⁴ und der abschließenden *Glaser*-Kupplung¹⁴⁵ unter geeigneten Reaktionsbedingungen bereits an vergleichbaren Substanzen durchgeführt wurden. Ausgehend von diesen Intermediaten wäre eine Vielzahl von direkt verknüpften bi-heterocyclischen Systemen zugänglich (Abbildung 100).

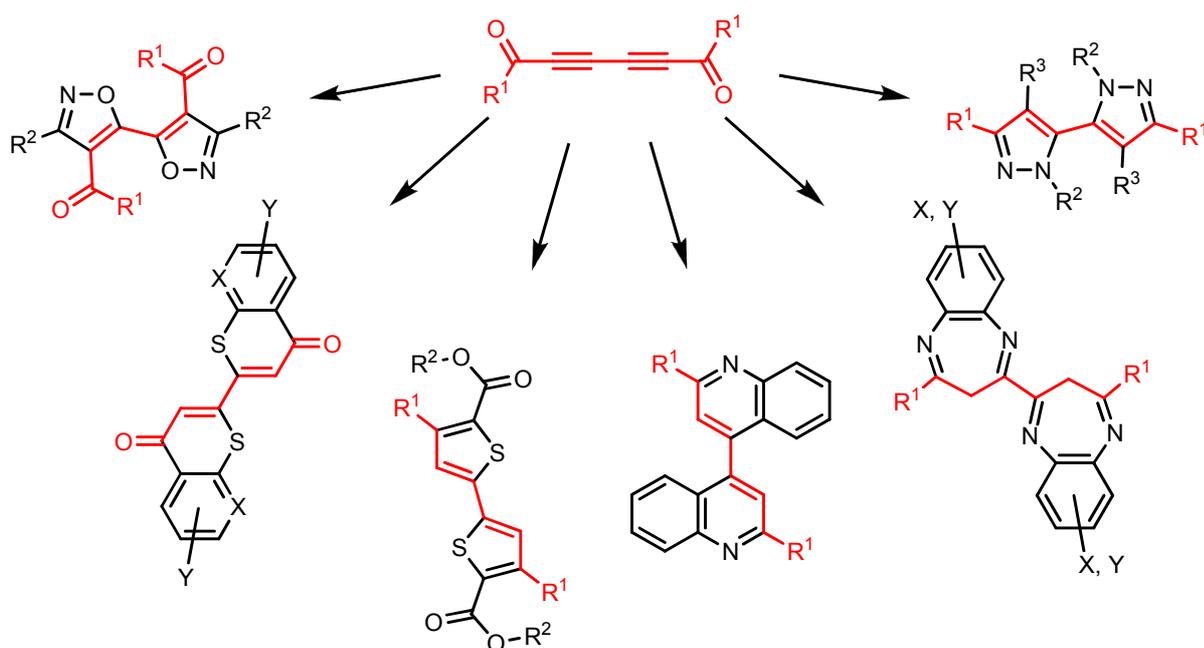


Abbildung 100: Mögliche Bi-Heterocyclensynthesen auf Basis der Arbeiten von *B. Willy*.¹⁴⁶

Da die vorgestellten Synthesen ebenfalls bereits unter Bedingungen, die denen der *Sonogashira*-Entschützens-*Glaser*-Sequenz vergleichbar sind, durchgeführt wurden ist die Realisierung einer Ein-Topf-Sequenz sehr realistisch.

Eine Ein-Topf-Synthese der 2,3,5-trisubstituierten Thiophene auf Basis der in Abschnitt 3.3.4 vorgestellten Methode wurde in der Zwischenzeit bereits im Rahmen der Arbeiten von *F. Klukas* realisiert und könnte bei Verwendung von Di- oder Trithiolen zur Synthese komplexerer, sehr interessanter Strukturen genutzt werden (Abbildung 101).

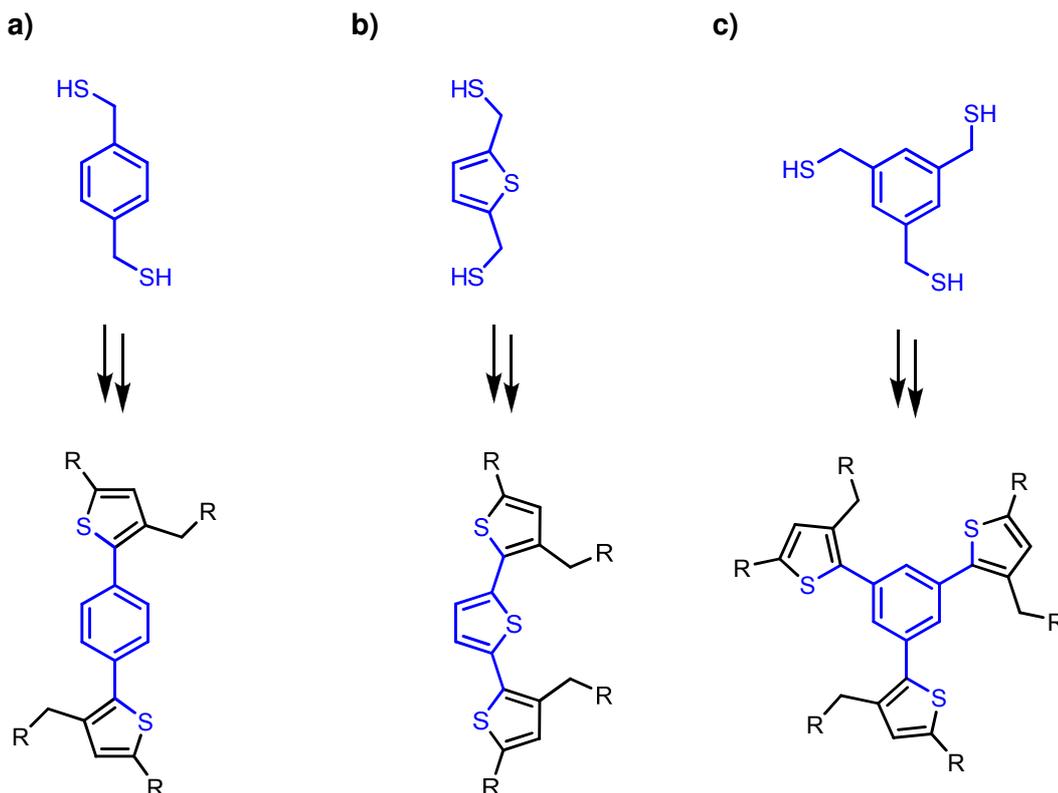
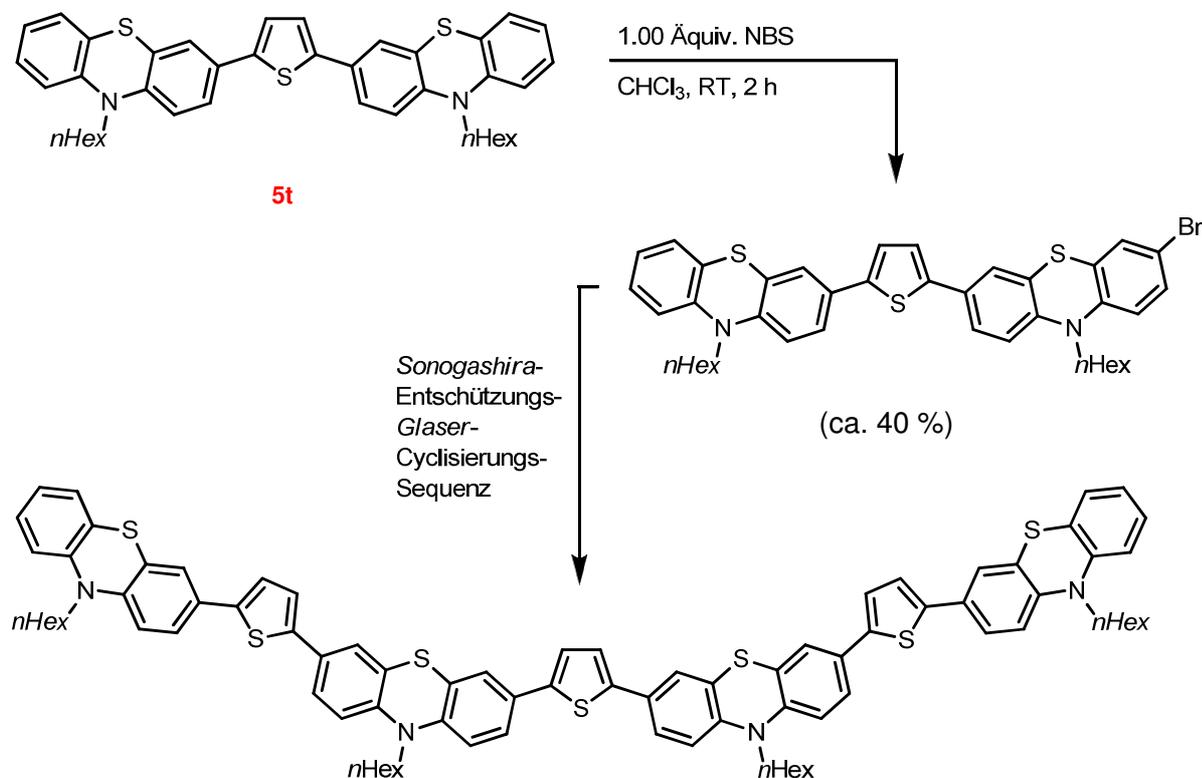


Abbildung 101: Mögliche Ein-Topf-Synthesen von thiophenhaltigen Systemen auf Basis der *Sonogashira*-Entschützens-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz ausgehend von Di- oder Trithiolen.

Die geeignete Wahl des Thiols können einerseits gemischte Phenyl-Thiophenyl-Oligomere (Abbildung 101a) und andererseits reine lineare Oligothiophene (Abbildung 101b) erhalten werden die möglicherweise interessante Materialien für die OE darstellen. Durch die synthesebedingt vorhandenen Benzyl-Substituenten könnten diese Substanzen gleichzeitig gute Materialeigenschaften wie eine gesteigerte Löslichkeit und eine amorphe, glasartige Beschaffenheit im Festkörper aufweisen. Ebenso sind bei Verwendung von Trithiolen (Abbildung 101c) auch dendrimertartige Strukturen denkbar die ebenfalls ein häufiges Strukturelement in der OE darstellen.

Im Bereich der (Oligo)Phenothiazin-substituierten Thiophene wäre die Synthese des in Schema 71 unten dargestellten, gemischten Phenothiazin-Thiophen-Oligomers von Interesse, da es möglicherweise in Anlehnung an die verbreiteten Phenyl-Thiophen-Oligomere in der OE Anwendung finden könnte (vgl. Abschnitt 3.3.1.2).

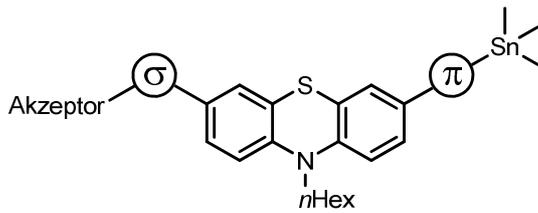


Schema 71: Geplante Synthese eines Phenothiazin-Thiophen-Oligomers.

Die Bromierung der Verbindung **5t** konnte unter den ebenfalls in Schema 71 gegebenen Bedingungen bereits erfolgreich durchgeführt werden, wobei sich jedoch das entstehende Gemisch der monobromierten und nicht bromierten Verbindung als untrennbar erwies. Nach einer Gehaltsbestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde das Gemisch dennoch in der *Sonogashira*-Entschützungs-*Glaser*-Cyclisierungs-Sequenz umgesetzt. Das gewünschte Phenothiazin-Thiophen-Oligomer konnte mittels MALDI-Massenspektrometrie als eines der Hauptprodukte in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden, die chromatographische Aufreinigung gelang jedoch bislang nicht.

Des Weiteren wäre eine rastertunnelmikroskopische Untersuchung der dargestellten Trimethylstannane und ein Vergleich der Eigenschaften der adsorbierten Moleküle mit denen der korrespondierenden Thiol-Derivate von besonderem Interesse. Nach Evaluierung der Eigenschaften wäre die Synthese einer zweiten, optimierten Generation von Stannanen wünschenswert, wobei der Fokus auf der Inkorporation von weiteren molekularelektronischen Funktionseinheiten wie einem Donor-Akzeptor-System (Abbildung 102a) oder einem molekularen Draht (Abbildung 102b) liegen könnte.

a) Beispiel eines Donor-Akzeptor-Systems



b) Beispiel eines molekularen Drahtes

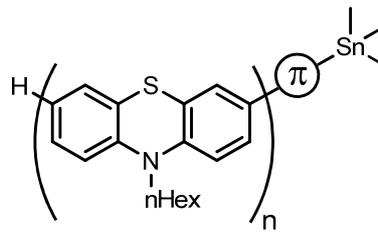


Abbildung 102: Struktur möglicher Phenothiazinyl-Stannane der zweiten Generation.

Nach der erfolgreichen Synthese der Phenothiazin-Fulleren-Diade **49** wäre die Durchführung von zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von besonderem Interesse um auf diesem Weg eine Einsicht in den Mechanismus der Fluoreszenzlöschung der Diade zu bekommen. Eventuell wäre hierzu in Anlehnung an die Arbeiten von *M. Hauck* die Synthese einer Diade mit einem weniger flexiblen Linker sinnvoll um so eine intermolekulare Wechselwirkung der Donor- und Akzeptordomäne auszuschließen (Abbildung 103).

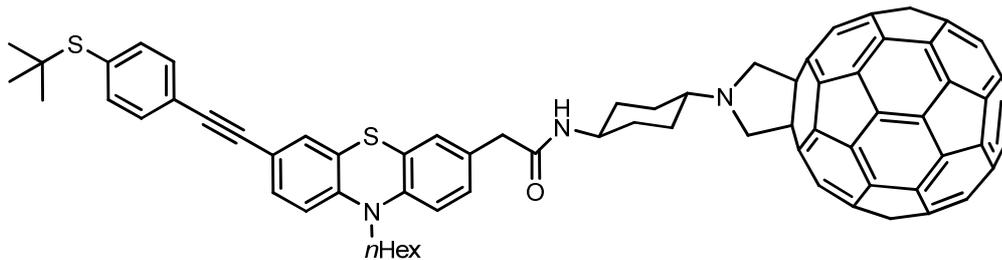


Abbildung 103: Mögliche Phenothiazin-Fulleren-Diade mit weniger flexiblem Linker.

5 Experimenteller Teil

5.1 Angaben zur Analytik

Alle Umsetzungen wurden, falls nicht anders vermerkt, in ausgeheizten Glas-Reaktionsgefäßen in einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destillativ gereinigt. Trockene Lösungsmittel wurden der Lösungsmittel-Trocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma MBraun entnommen.

Alle nicht selbst erzeugten Chemikalien wurden entweder von den Herstellern Acros Organics, ABCR, Alfa Aesar, EGA, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich oder TCI bezogen oder dem Bestand des Arbeitskreises entnommen und wenn möglich vor Gebrauch durch DC-Kontrolle auf Reinheit überprüft.

Bei der Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Korngröße 0.04 bis 0.063 mm des Herstellers Macherey-Nagel verwendet. Die Säulenchromatographie wurde mit Hilfe der Flash-Technik durchgeführt, wobei Druckluft mit einem Überdruck von 2.0 bar verwendet wurde. Als Laufmittel kamen unterschiedliche Gemische von destilliertem *n*-Hexan, Petrolether 40-60 oder Toluol als unpolare Komponente mit ebenfalls destilliertem Aceton, Dichlormethan, Ethylacetat, Tetrahydrofuran oder Methanol zum Einsatz. In einigen Fällen wurde Ammoniaklösung (30%) zur Einstellung der Basizität der stationären Phase zugesetzt.

Sämtliche Umsetzungen sowie Säulenchromatographien wurden mittels Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt. Es wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (60 F254) der Hersteller Macherey-Nagel oder Merck verwendet. Als Laufmittel dienten wiederum unterschiedliche Gemische von destilliertem *n*-Hexan, Petrolether 40-60 oder Toluol mit ebenfalls destilliertem Aceton, Dichlormethan, Ethylacetat, Tetrahydrofuran oder Methanol. Die Auswertung erfolgte auch unter Verwendung von UV-Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm. Wenn nötig wurden die Folien durch Eintauchen in wässrige Kaliumpermanganat-Lösung entwickelt.

Alle ^1H -, ^{13}C - und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Geräte Avance DRX 500 oder Avance III 300 des Herstellers Bruker aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Aceton- d_6 , Chloroform- d_1 , Wasser- d_2 oder Dimethylsulfoxid- d_6 verwendet, wobei jeweils die Signale des nicht deuterierten Lösungsmittelanteils als interner Standard verwendet wurden (Aceton- d_6 : ^1H : δ 2.05, ^{13}C : δ 29.9; Chloroform- d_1 : ^1H : δ 7.26, ^{13}C : δ 77.2; Wasser- d_2 : ^1H : δ 4.80; Dimethylsulfoxid- d_6 : ^1H : δ 2.50, ^{13}C : δ 39.5; Tetrahydrofuran- d_8 : ^1H : δ 1.73, ^{13}C : δ 25.4). Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), dd (Dublett

eines Dubletts) und m (Multipllett) abgekürzt. Bei der Beschreibung von ^{13}C -NMR-Spektren wurden primäre Kohlenstoffkerne mit CH_3 , sekundäre mit CH_2 , tertiäre mit CH und quaternäre mit C_{quat} bezeichnet.

Die Massenspektren wurden entweder in der Abteilung Massenspektrometrie der Anorganischen und Organischen Chemie der Universität Düsseldorf mit Hilfe des Gerätes MAT 8200 des Herstellers Varian (EI^+), des Gerätes Finnigan LCQ Deca des Herstellers Thermo Quest (ESI^+) bzw. des Gerätes Ultraflex des Herstellers Bruker (MALDI-TOF) oder im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie mit Hilfe des GC/MS(EI^+)-Gerätes GC-2010 der Firma Shimadzu aufgenommen. Als Chromatographiesäule kam dabei das Modell DB-5 ms zum Einsatz.

UV/VIS-Spektren wurden mit dem Gerät HP8452 A des Herstellers Hewlett-Packard aufgezeichnet. Als Lösungsmittel kam CH_2Cl_2 (UVASOL) zum Einsatz.

Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe des Gerätes LS-55 des Herstellers Perkin-Elmer vermessen. Als Lösungsmittel kam ebenfalls CH_2Cl_2 (UVASOL) zum Einsatz. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer. Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeute (Φ_f) diente Coumarin 151 in Ethanol:Wasser = 1:1 (w/w). Die Quantenausbeute der Referenz wurde als $\Phi_f(\text{Coumarin 151}) = 88\%$ bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm und der Emission bei 490 nm angenommen.¹⁴⁷ Die Berechnung der Quantenausbeute der Probe erfolgte nach Gleichung 2, wobei F die integrierten Fluoreszenzintensitäten und A die Absorbanz bei identischer Wellenlänge bezeichnet. n gibt den Brechungsindex der jeweiligen Lösungsmittel an und wurde als $n(\text{Dichlormethan}) = 1.4242$ und $n(\text{Ethanol:Wasser} = 1:1 \text{ (w/w)}) = 1.3604$ angenommen.

$$\Phi_f(\text{Probe}) = \Phi_f(\text{Coumarin 151}) \cdot \frac{F_{\text{Probe}}}{F_{\text{Coumarin 151}}} \cdot \frac{A_{\text{Coumarin 151}}}{A_{\text{Probe}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Coumarin 151}}^2} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die IR-Spektren wurden auf dem Gerät Vector 22 FT-IR der Firma Bruker aufgenommen, wobei Feststoffe mit Kaliumbromid zu Presslingen verarbeitet wurden. Die Intensitäten der erhaltenen IR-Absorptionsbanden sind mit ss (sehr stark), s (stark bzw. strong), m (mittel bzw. medium) und w (schwach bzw. weak) angegeben.

Alle Cyclovoltammogramme wurden in einer kleinvolumigen Zelle (3.0 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung aufgezeichnet. Als Arbeitselektrode kam eine Platinelektrode mit einer effektiven Kontaktfläche von 3.142 mm^2 zum Einsatz, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung als Elektrolyt und als Gegenelektrode ein Platindraht. Eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat wurde zur Leitfähigkeitserhöhung des Elektrolyten verwendet. Die

Leitsalzlösung und die Probe wurden in ein ausgeheiztes Gefäß eingebracht und 5 min lang mit Argon gespült. Alle Messungen erfolgten bei RT. Das Gerät mit der Bezeichnung 263A des Herstellers E&G Princeton Applied Research wurde als Potentiostat eingesetzt. Als Steuersoftware wurde das Programm Power Suite Revision 2.12.1 des Herstellers Princeton Applied Research verwendet. Als interner Standard kam Ferrocen zum Einsatz. Das Halbstufenpotential von Ferrocen/Ferrocenium wurde gleich 450 mV gesetzt (Dichlormethan, gegen Ag/AgCl).¹⁴⁸

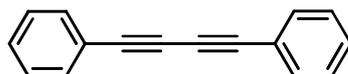
5.2 Allgemeine Synthesevorschrift (V1) zur Darstellung von 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiinen aus (Hetero)Aryliodiden

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 2.00 mmol des (Hetero)Aryliodids **1**, 28.0 mg (2.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) und 15.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt und in 5.00 mL abs. THF gelöst. Die Mischung wurde 10 min lang mit Stickstoff entgast und anschließend mit 0.43 mL (3.00 mmol) Trimethylsilylacetylen und 0.55 mL (4.00 mmol) Triethylamin versetzt. Nun wurde im verschlossenen *Schlenk*-Rohr 1-3 h lang (siehe Tabelle 18) bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes und der Zugabe von 174 mg (3.00 mmol) KF und 5.00 mL MeOH wurde die Reaktionsmischung weitere 16-17 h lang (siehe Tabelle 18) bei Raumtemperatur an der Raumluft gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit THF adsorptiv über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt entweder durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder durch Umkristallisieren gereinigt.

Tabelle 18: Reaktionszeiten bei der Synthese der 1,4-Di(hetero)aryl-1,3-diene **2**.

Eintrag	(Hetero)Aryl-iodid 1	1,4-Di(hetero)aryl-1,3-butadiin 2	<i>Sonogashira</i> -Kupplung	Entschützung und <i>Glaser</i> -Kupplung
1	1a	2a	1 h	17 h
2	1b	2b	3 h	16 h
3	1c	2c	2 h	17 h
4	1d	2d	2 h	17 h
5	1e	2e	2 h	17 h
6	1f	2f	2 h	17 h
7	1h	2h	2 h	17 h
8	1i	2i	2 h	17 h
9	1j	2j	2 h	17 h
10	1k	2k	2 h	17 h
11	1l	2l	2 h	17 h
12	1m	2m	3 h	16 h
13	1n	2n	3 h	16 h
14	1o	2o	3 h	16 h

5.2.1 Synthese von 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin (**2a**)

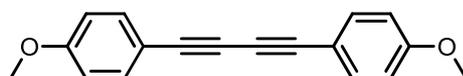
**2a**C₁₆H₁₀

202.25

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 412 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**1a**) (Merck). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) und anschließendes Umkristallisieren aus *n*-Pentan gereinigt. Es wurden 163 mg (0.81 mmol, 81 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.64. - **Smp.** = 82-85 °C (*n*-Pentan). - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.28-7.40 (m, 6 H), 7.46-7.56 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 74.1 (2 C_{quat}), 81.8 (2 C_{quat}), 122.0 (2 C_{quat}), 128.7 (4 CH), 129.4 (2 CH), 132.7 (4 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 203 (17), 202 ([M]⁺, 100), 201 ([M-H]⁺, 11), 200 (23), 101 ([C₈H₅]⁺, 19), 88 (13). - **EA** für C₁₆H₁₀ (202.25) ber.: C 95.02, H 4.98; gef.: C 94.96, H 5.10.

5.2.2 Synthese von 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)buta-1,3-diin (**2b**)

**2b**C₁₈H₁₄O₂

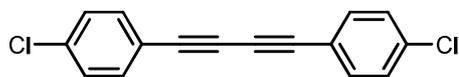
262.30

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 468 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-methoxybenzol (**1b**) (Merck). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) und anschließendes Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Es wurden 191 mg (0.73 mmol, 73 %) eines hellgelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.28. - **Smp.** = 142 °C (Isopropanol). - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3.80 (s, 6 H), 7.80-7.87 (m, 4 H), 7.41-7.47 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 55.6 (2 CH₃), 73.2 (2 C_{quat}), 81.4 (2 C_{quat}), 114.3 (2 C_{quat}), 114.4 (4 CH), 134.3 (4 CH), 160.4 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 263 (19), 262 ([M]⁺, 100), 248 (10), 247 ([M-CH₃]⁺, 51), 219 (13), 176 (16), 149 (12), 131 (23), 111 (14), 109 (13), 99 (10), 97 (20), 95 (14), 85 (18), 83 (17), 81 (13), 71 (25), 69 (15), 57 (27), 55 (14), 43 (12). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3003 (w), 2975 (w), 2936 (w), 2841 (w), 2138 (w), 1599 (s), 1561 (w), 1504 (s), 1461 (m), 1439 (w), 1294 (s), 1256 (s),

1182 (w), 1168 (s), 1108 (w), 1028 (m), 842 (m), 821 (m), 691 (w), 538 (w). - **EA** für C₁₈H₁₄O₂ (262.30) ber.: C 82.42; H 5.38, gef.: C 82.58, H 5.57.

5.2.3 Synthese von 1,4-Bis(4-chlorphenyl)buta-1,3-diin (**2c**)



2c

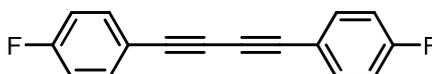
C₁₆H₈Cl₂

271.14

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 477 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-chlorbenzol (**1c**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) und anschließendes Umkristallisieren aus Ethylacetat gereinigt. Es wurden 137 mg (0.51 mmol, 51 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.56. - **Smp.** = 253 °C (Zers., Ethylacetat). - **¹H-NMR** (THF-d₈, 500 MHz): δ = 7.39-7.44 (m, 4 H), 7.51-7.58 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (THF-d₈, 125 MHz): δ = 75.3 (2 C_{quat}), 81.6 (2 C_{quat}), 121.3 (2 C_{quat}), 130.0 (4 CH), 134.9 (4 CH), 136.6 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 274 ([M(³⁷Cl³⁷Cl)]⁺, 11), 272 ([M(³⁷Cl³⁵Cl)]⁺, 64), 270 ([M(³⁵Cl³⁵Cl)]⁺, 100), 236 (14), 200 (26), 71 (23). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1890 (w), 1639 (w), 1587 (w), 1544 (w), 1509 (w), 1485 (s), 1466 (m), 1396 (m), 1095 (s), 1013 (m), 823 (s), 592 (w), 521 (m). - **EA** für C₁₆H₈Cl₂ (271.14) ber.: C 70.88, H 2.97; gef.: C 71.09, H 2.85.

5.2.4 Synthese von 1,4-Bis(4-fluorphenyl)buta-1,3-diin (**2d**)



2d

C₁₆H₈F₂

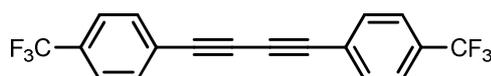
238.23

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 444 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-fluorbenzol (**1d**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 212 mg (0.89 mmol, 89 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.50. - **Smp.** = 187-188 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.00-7.06 (m, 4 H), 7.46-7.52 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 73.7 (2 C_{quat}), 80.6 (2 C_{quat}),

116.1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.2$ Hz, 4 CH), 118.0 (d, $^4J_{\text{CF}} = 3.6$ Hz, 2 C_{quat}), 134.8 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.6$ Hz, 4 CH), 163.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 251.7$ Hz, 2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 239 (26), 238 ([M]⁺, 100), 236 (17), 119 (22). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2143 (w), 1888 (w), 1639 (w), 1596 (s), 1502 (s), 1404 (w), 1275 (w), 1228 (s), 1159 (s), 1094 (m), 1013 (w), 829 (s), 697 (m), 525 (s). - **EA** für C₁₆H₈F₂ (238.23) ber.: C 80.67, H 3.38; gef.: C 80.53, H 3.61.

5.2.5 Synthese von 1,4-Bis(4-(trifluormethyl)phenyl)buta-1,3-diin (**2e**)

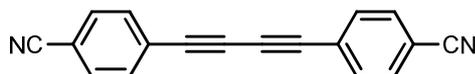
**2e**C₁₈H₈F₆

338.25

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 544 mg (2.00 mmol) 1-(Trifluormethyl)-4-iodbenzol (**1e**) (Alfa Aesar). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 241 mg (0.71 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.64. - **Smp.** = 163 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.56-7.66 (m, 8 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 75.8 (2 C_{quat}), 81.2 (2 C_{quat}), 123.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.3$ Hz, 2 C_{quat}), 125.4-125.5 (m, 2 C_{quat}), 125.7 (q, $^4J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, 4 CH), 131.3 (q, $^2J_{\text{CF}} = 32.9$ Hz, 2 C_{quat}), 133.0 (4 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 339 (19), 338 ([M]⁺, 100), 319 (14), 143 (12), 119 (12). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2219 (w), 1925 (w), 1802 (w), 1611 (m), 1561 (w), 1408 (m), 1318 (s), 1234 (w), 1177 (s), 1134 (s), 1107 (s), 1065 (s), 1015 (m), 841 (s), 734 (m), 596 (m), 551 (w), 522 (w). - **EA** für C₁₈H₈F₆ (338.25) ber.: C 63.92, H 2.38; gef.: C 63.70, H 2.56.

5.2.6 Synthese von 4,4'-(Buta-1,3-diin-1,4-diyl)dibenzonitril (**2f**)

**2f**C₁₈H₈N₂

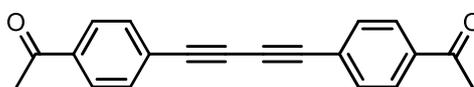
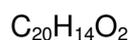
252.27

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 458 mg (2.00 mmol) 4-Iodbenzonitril (**1f**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde aus Ethylacetat

umkristallisiert. Es wurden 141 mg (0.56 mmol, 56 %) eines hellbraunen, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 5:1) = 0.18. - **Smp.** = 292 °C (Zers., Ethylacetat). - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.59-7.67 (m, 8 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 77.3 (2 C_{quat}), 80.6 (2 C_{quat}), 113.1 (2 C_{quat}), 118.2 (2 C_{quat}), 126.3 (2 C_{quat}), 132.3 (4 CH), 133.2 (4 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 253 (20), 252 ([M]⁺, 100). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3092 (w), 2227 (s), 1689 (w), 1599 (w), 1546 (w), 1493 (m), 1404 (m), 1269 (w), 1172 (w), 1104 (w), 1014 (w), 840 (s), 826 (s), 652 (w), 553 (s). - **EA** für C₁₈H₈N₂ (252.27) ber.: C 85.70, H 3.20, N 11.10; gef.: C 85.64, H 3.28, N 11.15.

5.2.7 Synthese von 1,4-Bis(4-acetylphenyl)buta-1,3-diin (**2g**)

**2g**

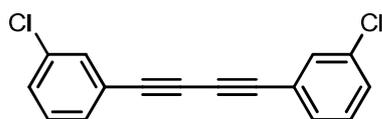
286.32

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 494 mg (2.00 mmol) 1-(4-Iodphenyl)ethanon (**1g**) (Alfa Aesar). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 4:1) gereinigt. Es wurden 199 mg (0.70 mmol, 70 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten, der sich bei Lichteinwirkung schnell blau färbt.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 5:1) = 0.18. - **Smp.** 173 °C. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 287 (12), 286 ([M]⁺, 65), 272 (22), 271 ([M-CH₃]⁺, 100), 243 ([M-C₂H₃O]⁺, 12), 228 (24), 200 ([M-C₄H₆O₂]⁺, 24), 199 (11), 149 (14), 128 (26), 114 (15), 100 (12), 94 (11). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1668 (s), 1598 (m), 1402 (w), 1364 (w), 1285 (w), 1264 (m), 1180 (w), 962 (w), 835 (m), 652 (w), 595 (w). - **EA** für C₂₀H₁₄O₂ (286.32) : C 83.90, H 4.93. gef.: C 84.33, H 4.69.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz als unlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln. Daher konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

5.2.8 Synthese von 1,4-Bis(3-chlorphenyl)buta-1,3-diin (**2h**)

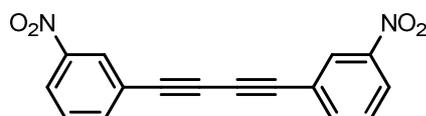
**2h**C₁₆H₈Cl₂

271.14

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 477 mg (2.00 mmol) 1-Iod-3-chlorbenzol (**1h**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 183 mg (0.67 mmol, 67 %) eines hellgelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.61. - **Smp.** = 73 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.19-7.24 (m, 2 H), 7.29-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.38 (m, 2 H), 7.44-7.47 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 74.9 (2 C_{quat}), 80.8 (2 C_{quat}), 123.5 (2 C_{quat}), 129.9 (4 CH), 130.9 (2 CH), 132.5 (2 CH), 134.6 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 274 ([M(³⁷Cl³⁷Cl)]⁺, 10), 273 (11), 272 ([M(³⁷Cl³⁵Cl)]⁺, 66), 271 (17), 270 ([M(³⁵Cl³⁵Cl)]⁺, 100), 243 (24), 217 (16), 200 (38), 199 (11), 135 (14), 100 (17), 99 (12), 85 (12), 71 (13). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1584 (m), 1557 (m), 1471 (m), 1454 (m), 1402 (m), 1202 (w), 1165 (w), 1094 (m), 1077 (m), 907 (w), 890 (s), 854 (m), 793 (s), 683 (s), 523 (w). - **EA** für C₁₆H₈Cl₂ (271.14) ber.: C 70.88, H 2.97; gef.: C 70.84, H 2.95.

5.2.9 Synthese von 1,4-Bis(3-nitrophenyl)buta-1,3-diin (**2i**)

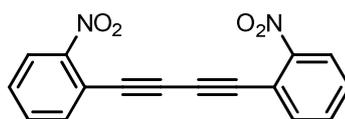
**2i**C₁₆H₈N₂O₄

292.25

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 500 mg (2.00 mmol) 1-Iod-3-nitrobenzol (**1i**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 176 mg (0.60 mmol, 60 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

MS (EI⁺) *m/z* (%): 293 ([M]⁺, 19), 222 ([M]⁺, 100), 246 ([M-(NO₂)]⁺, 200 (40), 199 (23), 198 (13), 188 (21), 187 (22), 174 (14), 150 (11), 100 (18), 87 (14).

5.2.10 Synthese von 1,4-Bis(2-nitrophenyl)buta-1,3-diin (**2j**)

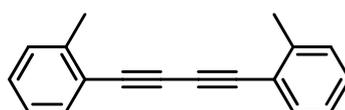
**2j**C₁₆H₈N₂O₄

292.25

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 498 mg (2.00 mmol) 1-Iod-2-nitrobenzol (**1j**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert. Es wurden 150 mg (0.51 mmol, 51 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 5:1) = 0.11. - **Smp.** = 204 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.53 (t, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.63 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.76 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H), 8.13 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 79.4 (2 C_{quat}), 81.1 (2 C_{quat}), 100.2 (2 C_{quat}), 117.5 (2 C_{quat}), 125.3 (2 CH), 130.1 (2 CH), 133.4 (2 CH), 136.2 (2 CH). - **MS** (MALDI) *m/z*: 292.4 ([M]⁺). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3105 (w), 2850 (w), 1836 (w), 1602 (m), 1564 (m), 1518 (s), 1474 (m), 1437 (m), 1381 (w), 1340 (s), 1301 (m), 1254 (m), 1207 (w), 1143 (m), 1080 (m), 991 (w), 957 (w), 858 (s), 781 (s), 739 (s), 687 (s), 660 (s). - **EA** für C₁₆H₈N₂O₄ (292.25) ber.: C 65.76, H 2.76, N 9.59; gef.: C 65.61, H 2.88, N 9.36.

5.2.11 Synthese von 1,4-Di(*o*-tolyl)buta-1,3-diin (**2k**)

**2k**C₁₈H₁₄

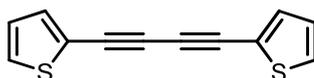
230.30

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 436 mg (2.00 mmol) 1-Iod-2-methylbenzol (**1k**) (Merck). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 214 mg (0.93 mmol, 93 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.52. - **Smp.** = 68 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.48 (s, 6 H), 7.14 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 7.20 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 7.25 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 7.49 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 21.0 (2 CH₃), 77.7 (2 C_{quat}), 81.3 (2 C_{quat}), 121.9 (2 C_{quat}), 125.9 (2 CH), 129.3 (2 CH), 129.8 (2 CH), 133.1 (2 CH), 141.9

(2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 231 (18), 230 ([M]⁺, 100), 229 ([M-H]⁺, 44), 228 (58), 227 (18), 226 (16), 215 ([M-CH₃]⁺, 24), 202 ([C₁₆H₁₀]⁺, 22), 115 ([C₉H₇]⁺, 52). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2948 (w), 2192 (w), 1655 (w), 1637 (w), 1595 (w), 1561 (w), 1543 (w), 1509 (w), 1476 (m), 1455 (s), 1379 (w), 1288 (w), 1107 (m), 1036 (m), 941 (m), 873 (w), 820 (w), 750 (s), 713 (s), 529 (w). - **EA** für C₁₈H₁₄ (230.30) ber.: C 93.87, H 6.13; gef.: C 93.65, H 5.94.

5.2.12 Synthese von 1,4-Di(thiophen-2-yl)buta-1,3-diin (**2l**)

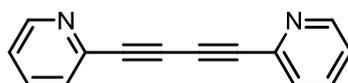
**2l**C₁₂H₆S₂

214.31

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 420 mg (2.00 mmol) 2-Iodthiophen (**1l**) (Aldrich). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60) gereinigt. Es wurden 151 mg (0.71 mmol, 71 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60) = 0.48. - **Smp.** = 86-88 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 6.98 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ³*J* = 3.7 Hz, 2 H), 7.31 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H), 7.33 (dd, ³*J* = 3.7 Hz, ⁴*J* = 1.1 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 76.8 (2 C_{quat}), 78.0 (2 C_{quat}), 122.1 (2 C_{quat}), 127.4 (2 CH), 129.1 (2 CH), 134.6 (2 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 216 (10), 215 (15), 214 ([M]⁺, 100), 170 (19). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3104 (w), 2140 (m), 1655 (w), 1544 (w), 1408 (m), 1368 (w), 1226 (m), 1208 (w), 1148 (m), 1130 (m), 1080 (w), 1038 (w), 836 (s), 711 (s), 569 (w), 508 (m). - **EA** für C₁₂H₆S₂ (214.31) ber.: C 67.25, H 2.82; gef.: C 67.02, H 2.94.

5.2.13 Synthese von 1,4-Di(pyridin-2-yl)buta-1,3-diin (**2m**)

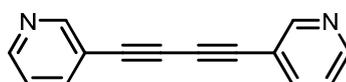
**2m**C₁₄H₈N₂

204.23

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 410 mg (2.00 mmol) 2-Iodpyridin (**1m**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60:Ethylacetat = 1:1) gereinigt. Es wurden 124 mg (0.61 mmol, 61 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60:Ethylacetat = 1:1) = 0.38. - **Smp.** = 119 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.25-7.30 (m, 2 H), 7.53 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.67 (td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 8.60 (d, ³J = 4.8 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 73.4 (2 C_{quat}), 81.1 (2 C_{quat}), 124.0 (2 CH), 128.6 (2 CH), 136.4 (2 CH), 142.1 (2 C_{quat}), 150.6 (2 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 205 (18), 204 ([M]⁺, 100), 203 ([M-H]⁺, 21), 177 (10), 176 (10), 151 (12). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 1655 (m), 1638 (m), 1577 (m), 1561 (m), 1544 (w), 1459 (m), 1425 (m), 1240 (w), 1047 (w), 987 (w), 887 (w), 774 (s), 734 (m), 629 (w), 532 (w). - **EA** für C₁₄H₈N₂ (204.23) ber.: C 82.33, H 3.95, N 13.72; gef.: C 82.35, H 3.94, N 13.50.

5.2.14 Synthese von 1,4-Di(pyridin-3-yl)buta-1,3-diin (**2n**)



2n

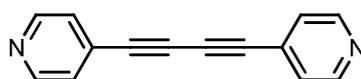
C₁₄H₈N₂

204.23

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 410 mg (2.00 mmol) 3-Iodpyridin (**1n**) (EGA). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Benzin 40-60:Ethylacetat = 1:1) gereinigt. Es wurden 148 mg (0.72 mmol, 72 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60:Ethylacetat = 1:1) = 0.31. - **Smp.** = 153 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.28 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 4.9 Hz, 2 H), 7.80 (dt, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H), 8.58 (dd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 8.75 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 76.9 (2 C_{quat}), 79.3 (2 C_{quat}), 119.1 (2 C_{quat}), 123.3 (2 CH), 139.7 (2 CH), 149.6 (2 CH), 153.2 (2 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 205 (17), 204 ([M]⁺, 100), 203 ([M-H]⁺, 12), 151 (17), 98 (12). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3054 (w), 3006 (w), 2150 (w), 1638 (w), 1579 (m), 1560 (m), 1474 (m), 1413 (s), 1329 (m), 1189 (m), 1121 (w), 1065 (w), 1038 (m), 1022 (s), 957 (w), 804 (s), 699 (s), 626 (m), 515 (m). - **EA** für C₁₄H₈N₂ (204.23) ber.: C 82.33, H 3.95, N 13.72; gef.: C 82.11, H 3.66, N 13.46.

5.2.15 Synthese von 1,4-Di(pyridin-4-yl)buta-1,3-diin (**2o**)



2o

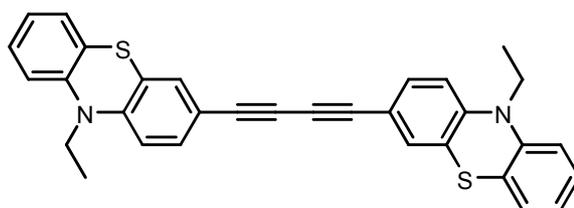
C₁₄H₈N₂

204.23

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V1** aus 410 mg (2.00 mmol) 4-Iodpyridin (**1o**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Dichlormethan:Methanol:Ammoniaklösung (32 %) = 100:2:1) gereinigt. Es wurden 139 mg (0.68 mmol, 68 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (Benzin 40-60:Ethylacetat = 1:1) = 0.18. - **Smp.** = 206 °C - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.31 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4 H), 8.57 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 77.4 (2 C_{quat}), 80.4 (2 C_{quat}), 126.3 (4 CH), 129.6 (2 C_{quat}), 150.2 (4 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 205 (16), 204 ([M]⁺, 100), 203 ([M-H]⁺, 11), 177 (11), 151 (12). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3026 (w), 1671 (w), 1584 (s), 1538 (m), 1486 (w), 1398 (m), 1217 (w), 1062 (w), 987 (w), 815 (s), 778 (s), 671 (w), 542 (m), 513 (w). - **EA** für C₁₄H₈N₂ (204.23) ber.: C 82.33, H 3.95, N 13.72; gef.: C 82.30, H 4.02, N 13.49.

5.3 Synthese von 1,4-Bis(10-ethyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)buta-1,3-diin (**2p**)

**2p**C₃₂H₂₄N₂S₂

500.68

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 512 mg (1.67 mmol) 3-Bromo-10-ethyl-10*H*-phenothiazin (**4**), 13.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid und 47.0 mg (4.00 mol%) Triphenylphosphan vorgelegt. Anschließend wurden zuerst 5.00 mL abs. THF zugegeben und 10 min lang entgast, dann wurden im Stickstoffgegenstrom 47.0 mg (4.00 mol%) Dichlorbis(triphenylphosphan)palladium(II), 0.86 mL (526 mg, 4.18 mmol, w = 0.78) Trimethylsilylacetylen und 5.00 ml Piperidin zugegeben. Nun wurde im verschlossenen *Schlenk*-Rohr 16 h lang bei 55 °C gerührt. Nach Zugabe von 145 mg (2.50 mmol) KF und 5.00 mL MeOH wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit THF absorbativ über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) gereinigt. Es wurden 160 mg (0.32 mmol, 32 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

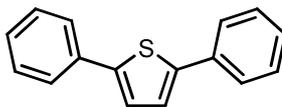
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 1.39 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H), 4.02 (q, ³J = 6.9 Hz, 4 H), 6.97 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 2 H), 7.03 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H), 7.05 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.13 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.21 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 2 H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H), 7.38 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 502 ([M]⁺, 15), 501 ([M]⁺, 37), 500 ([M]⁺, 100), 472 ([M-C₂H₅]⁺, 22), 471 ([M-C₂H₅]⁺, 58), 443 ([M-C₄H₁₀]⁺, 23), 442 ([M-C₄H₁₀]⁺, 68), 250 (17), 236 (17), 228 (15), 222 (31), 221 (73), 212 (21), 88 (23), 73 (41), 71 (16), 70 (87). - **IR** (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2975 (w), 2138 (w), 1595 (m), 1572 (m), 1492 (m), 1461 (s), 1397 (m), 1365 (m), 1327 (m), 1278 (w), 1251 (m), 1238 (m), 1201 (w), 1159 (w), 1135 (m), 1110 (w), 881 (w), 854 (w), 817 (w), 747 (m), 603 (w). - **EA** für C₃₂H₂₄N₂S₂ (500.68) ber.: C 76.76, H 4.83, N 5.60, gef.: C 76.79, H 4.59, N 5.37.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz als sehr schwerlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln. Daher konnten keine ¹³C-NMR- und 135-DEPT-Daten erhalten werden.

5.4 Allgemeine Synthesvorschrift (V2) zur Darstellung von 2,5-Di(hetero)arylthiophenen aus (Hetero)Aryliodiden

In einem 80 mL Mikrowellengefäß wurden 2.00 mmol des (Hetero)Aryliodids **1**, 28.0 mg (2.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) und 15.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid vorgelegt und in 10.0 mL Dimethylformamid gelöst. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und die Mischung 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 378 mg (3.00 mmol, w = 0.78) Trimethylsilylacetylen und 0.55 mL (4.00 mmol) Triethylamin versetzt. Nun wurde im verschlossenen Gefäß 1.5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes wurden 174 mg (3.00 mmol) Kaliumfluorid und 5.00 mL Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 h lang bei Raumtemperatur an der Raumluft gerührt. Nun wurden 960 mg (4.00 mmol) Natriumsulfat Nonahydrat, 224 mg (4.00 mmol) Kaliumhydroxid und 5.00 mL Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung in der Mikrowelle 2 h lang auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit neutralem Aluminiumoxid versetzt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit THF absorbativ über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Celite versetzt. Nach erneutem Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel oder Heissextraktion mit 1,4-Dioxan gereinigt.

5.4.1 Synthese von 2,5-Diphenylthiophen (**5a**)⁷⁷

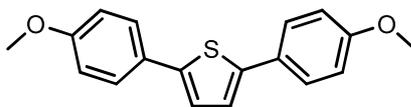
**5a**C₁₆H₁₂S

236.33

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 418 mg (2.00 mmol) Iodbenzol (**1a**) (Alfa Aesar). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 151 mg (0.64 mmol, 64 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.29. - **Smp.** = 153 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.30-7.34 (m, 2 H), 7.33 (s, 2 H), 7.40-7.46 (m, 4 H), 7.65-7.70 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 124.1 (2 CH), 125.8 (4 CH), 127.6 (2 CH), 129.1 (4 CH), 134.4 (2 C_{quat}), 143.7 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 238 (12), 237 (38), 236 ([M]⁺, 100), 234 (16), 202 (15), 134 (11), 121 (31), 118 (25), 115 (13), 77 (12). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 326 (49800). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3074 (w), 3055 (w), 3018 (w), 2958 (w), 2922 (w), 2220 (w), 1882 (w), 1595 (w), 1479 (m), 1454 (m), 1415 (w), 1327 (w), 1273 (w), 1205 (w), 1182 (m), 1155 (m), 1078 (m), 1051 (m), 1028 (m), 950 (m), 939 (m), 902 (m), 839 (m), 804 (m), 746 (s), 684 (s), 605 (m). - **EA** für C₁₆H₁₂S (236.33) ber.: C 84.31, H 5.12; gef.: C 81.15, H 5.24.

5.4.2 Synthese von 2,5-Bis(4-methoxyphenyl)thiophen (**5b**)⁷⁷

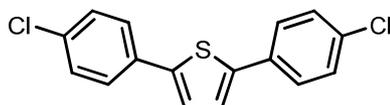
**5b**C₁₈H₁₆O₂S

296.38

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 468 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-methoxybenzol **1b** (Merck). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 20:1) gereinigt. Es wurden 142 mg (0.48 mmol, 48 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.12. - **Smp.** = 214 °C. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 297 (20), 296 ([M]⁺, 100), 282 (16), 281 (82), 238 (11), 210 (19), 148 (37), 127 (17). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{\max} [nm] (ϵ): 337 (41600).

5.4.3 Synthese von 2,5-Bis(4-chlorphenyl)thiophen (**5c**)⁷⁷

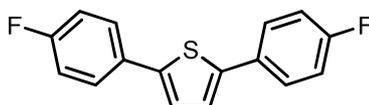
**5c**C₁₆H₁₀Cl₂S

305.22

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 477 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-chlorbenzol (**1c**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 100:1) gereinigt. Es wurden 189 mg (0.62 mmol, 62 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 100:1) = 0.44. - **Smp.** = 159 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.26 (s, 2 H), 7.34-7.38 (m, 4 H), 7.52-7.56 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 124.6 (2 CH), 126.9 (4 CH), 129.3 (4 CH), 132.8 (2 C_{quat}), 133.6 (2 C_{quat}), 142.8 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 308 (14), 307 (12), 306 (69), 305 (18), 304 ([M]⁺, 100), 234 (17), 157 (10), 155 (26), 153 (17), 152 (25), 116 (11). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{\max} [nm] (ϵ): 333 (51100). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2833 (w), 2360 (w), 1897 (w), 1593 (w), 1537 (w), 1477 (w), 1448 (w), 1406 (w), 1375 (w), 1336 (w), 1257 (w), 1222 (w), 1161 (w), 1093 (m), 1068 (w), 1033 (w), 1010 (m), 968 (w), 937 (w), 881 (w), 827 (m), 798 (s), 777 (m), 732 (m), 680 (w) - **EA** für C₁₆H₁₀Cl₂S (305.22) ber.: C 62.96, H 3.30; gef.: C 63.18, H 3.10.

5.4.4 Synthese von 2,5-Bis(4-fluorphenyl)thiophen (**5d**)⁷⁷

**5d**C₁₆H₁₀F₂S

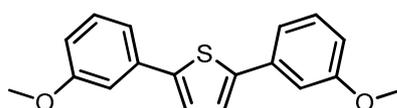
272.31

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 444 mg (2.00 mmol) 1-Iod-4-fluorbenzol (**1d**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 161 mg (0.59 mmol, 59 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.32. - **Smp.** = 163 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.05-7.12 (m, 4 H), 7.20 (s, 2 H), 7.55-7.61 (m, 4 H.) - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 116.1 (d, ²J_{CF} = 21.8 Hz, 4 CH), 124.1 (2 CH), 127.4 (d, ³J_{CF} = 8.0 Hz, 4 CH), 130.6 (d, ⁴J_{CF} = 3.4 Hz, 2 C_{quat}), 142.7 (2 C_{quat}), 162.5 (d, ¹J_{CF} = 247.5 Hz, 2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 273 (17), 272 ([M]⁺, 100), 139 (28), 136 (21), 133 (10). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 321 (26500). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2461 (w), 2220 (w), 1764 (w), 1589 (m), 1541 (m), 1492 (m), 1456 (m), 1404 (m), 1230 (m), 1220 (m), 1186 (m), 1157 (m), 1101 (m), 1074 (m), 1051 (m), 1010 (m), 939 (m), 837 (s), 827 (s), 812 (m), 794 (s), 675 (m), 615 (m). - **EA** für C₁₆H₁₀F₂S (272.31) ber.: C 70.57, H 3.70; gef.: C 70.56, H 3.89.

5.4.5 Synthese von 2,5-Bis(3-methoxyphenyl)thiophen (**5e**)⁷⁷

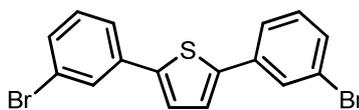
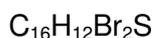
**5e**C₁₈H₁₆O₂S

296.38

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 468 mg (2.00 mmol) 1-Iod-3-methoxybenzol (**1s**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 10:1) gereinigt. Es wurden 215 mg (0.72 mmol, 72 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 10:1) = 0.35. - **Smp.** = 73 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3.84 (s, 6 H), 6.81-6.84 (m, 2 H), 7.13-7.15 (m, 2 H), 7.19-7.22 (m, 2 H), 7.26 (s, 2 H), 7.28 (t, ³J = 7.9 Hz). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 55.5 (2 CH₃), 111.4 (2 CH), 113.2 (2 CH), 118.4 (2 CH), 124.3 (2 CH), 130.1 (2 CH), 135.7 (2 C_{quat}), 143.7 (2 C_{quat}), 160.1 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 297 (22), 296 ([M]⁺, 100), 253 (27), 210 (16), 148 (15). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 331 (36700). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3008 (w), 2960 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2833 (w), 1776 (w), 1593 (m), 1581 (m), 1473 (m), 1458 (m), 1436 (m), 1423 (m), 1334 (w), 1319 (m), 1286 (m), 1255 (m), 1197 (m), 1176 (m), 1159 (m), 1120 (m), 1033 (s), 975 (m), 839 (m), 804 (s), 786 (s), 775 (s), 723 (m), 678 (s), 624 (m). - **EA** für C₁₈H₁₆O₂S (296.38) ber.: C 72.94, H 5.44; gef.: C 73.10, H 5.73.

5.4.6 Synthese von 2,5-Bis(3-bromphenyl)thiophen (**5f**)⁷⁷

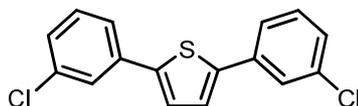
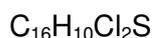
**5f**

394.12

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 566 mg (2.00 mmol) 1-Brom-3-Iodbenzol (**1t**) (ABCR). Abweichend von der allgemeinen Synthesevorschrift wurden 252 mg (2.00 mmol; w = 0.78) Trimethylsilylacetylen verwendet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 10:1) gereinigt. Es wurden 169 mg (0.43 mmol, 43 %) eines hellgelben, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.39 - **Smp.** = 181 °C (Zers.). - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.26 (t, ³J = 7.9 Hz, 2 H), 7.29 (s, 2 H), 7.42 (ddd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H), 7.54 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H), 7.77 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 123.2 (2 C_{quat}), 124.4 (2 CH), 125.0 (2 CH), 128.7 (2 CH), 130.6 (2 CH), 130.7 (2 CH), 136.2 (2 C_{quat}), 142.7 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 395 (52), 394 (19), 393 ([M]⁺, 100), 391 (50), 234 (42), 233 (10), 232 (13), 202 (14), 201 (12), 199 (10), 197 (12), 197 (23), 196 (11), 189 (22), 120 (15), 117 (43), 116 (22), 104 (20), 95 (17), 94 (11), 89 (15), 75 (11), 63 (11). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 330 (35600). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053 (w), 1869 (w), 1581 (w), 1552 (m), 1541 (w), 1458 (m), 1408 (m), 1336 (w), 1255 (w), 1199 (w), 1161 (w), 1056 (m), 1033 (w), 991 (m), 879 (m), 840 (w), 798 (w), 773 (s), 746 (m), 719 (s), 684 (s), 669 (s), 651 (m) - **EA** für C₁₆H₁₂Br₂S (394.12) ber.: C 48.76, H 2.56; gef.: C 48.81, H 2.43.

5.4.7 Synthese von 2,5-Bis(3-chlorphenyl)thiophen (**5g**)⁷⁷

**5g**

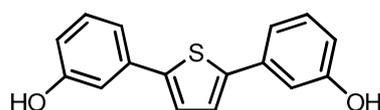
305.22

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 477 mg (2.00 mmol) 1-Chlor-3-Iodbenzol (**1h**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels

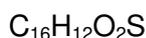
Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 194 mg (0.64 mmol, 64 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.38. - **Smp.** = 134 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.18-7.22 (m, 2 H), 7.23 (s, 2 H), 7.26 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H), 7.43 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H), 7.54 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 124.2 (2 CH), 125.3 (2 CH), 126 (2 CH), 128.0 (2 CH), 130.6 (2 CH), 135.3 (2 C_{quat}), 136.2 (2 C_{quat}), 143.1 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 308 (14), 307 (12), 306 (69), 305 (18), 304 ([M]⁺, 100), 234 (17), 155 (23), 153 (13), 152 (20), 116 (12). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 329 (44600). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2980 (w), 2972 (w), 1589 (w), 1560 (m), 1543 (w), 1458 (m), 1413 (m), 1336 (w), 1257 (w), 1080 (m), 1001 (w), 881 (m), 790 (m), 775 (s), 761 (s), 736 (m), 686 (s), 659 (m). - **EA** für C₁₆H₁₀Cl₂S (305.22) ber.: C 62.96, H 3.30; gef.: C 63.11, H 3.44.

5.4.8 Synthese von 3,3'-(Thiophen-2,5-diyl)diphenol (**5h**)⁷⁷



5h

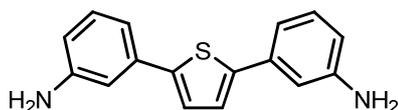


268.33

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 440 mg (2.00 mmol) 3-Iodphenol (**1u**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:1) gereinigt. Es wurden 102 mg (0.37 mmol, 37 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:1) = 0.28. - **Smp.** = 211 °C. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 6.77-6.83 (m, 2 H), 7.14-7.20 (m, 4 H), 7.21-7.27 (m, 2 H), 7.39 (s, 2 H), 8.52 (s, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 113.0 (2 CH), 115.6 (2 CH), 117.6 (2 CH), 125.2 (2 CH), 131.0 (2 CH), 136.3 (2 C_{quat}), 144.1 (2 C_{quat}), 158.8 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 269 (22), 268 (100). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 332 (-). - **EA** für C₁₆H₁₂O₂S • 0.25 H₂O (268.33): C 70.44, H 4.62; gef.: C 70.31, H 4.70.

5.4.9 Synthese von 3,3'-(Thiophen-2,5-diyl)dianilin (**5i**)⁷⁷

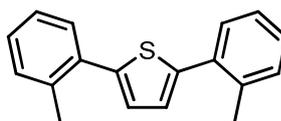
**5i**C₁₆H₁₄N₂S

266.36

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 498 mg (2.00 mmol) 1-Iod-3-nitrobenzol (**1i**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 3:2) gereinigt. Es wurden 140 mg (0.42 mmol, 42 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 3:2) = 0.11. - **Smp.** = 182 °C. - **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 500 MHz): δ = 5.21 (s, 4 H), 6.51 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.82 (d, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 6.85 (s, 2 H), 7.05 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H), 7.31 (s, 2 H). - **¹³C-NMR** (DMSO-d₆, 125 MHz): δ = 110.4 (2 CH), 112.8 (2 CH), 113.5 (2 CH), 123.8 (2 CH), 129.6 (2 CH), 134.1 (2 C_{quat}), 142.9 (2 C_{quat}), 149.2 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 267 (20), 266 ([M]⁺, 100). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 336 (30100). - **EA** für C₁₆H₁₄N₂S (266.36): C 72.15, H 5.30, N 10.52; gef.: C 72.00, H 5.57, N 10.45.

5.4.10 Synthese von 2,5-Di(*o*-tolyl)thiophen (**5j**)⁷⁷

**5j**C₁₈H₁₆S

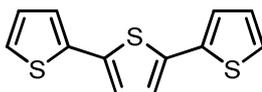
264.38

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 436 mg (2.00 mmol) 1-Iod-2-methylbenzol (**1k**) (Merck). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 178 mg (0.67 mmol, 67 %) eines farblosen Harzes erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.36. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.51 (s, 6 H), 7.06 (s, 2 H), 7.22-7.31 (m, 6 H), 7.45-7.50 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 21.5 (2 CH₃), 126.1 (2 CH), 126.6 (2 CH), 127.9 (2 CH), 130.4 (2 CH), 131.0 (2 CH), 134.2 (2 C_{quat}), 136.1 (2 C_{quat}), 143.0 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 265 (21), 264 ([M]⁺, 100), 216 (15), 215 (17), 149 (10), 148 (71),

147 (39), 135 (25), 116 (10), 115 (35), 91 (12). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 295 (23200). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061 (m), 3015 (m), 2952 (m), 2923 (m), 1914 (w), 1600 (m), 1482 (s), 1456 (s), 1379 (m), 1379 (m), 1256 (m), 1205 (m), 1160 (w), 1120 (m), 1034 (m), 969 (m), 933 (m), 811 (m), 756 (s), 722 (s), 666 (m), 588 (m), 531 (m). - **EA** für C₁₈H₁₆S (264.38) ber.: C 81.77, H 6.10; gef.: C 81.54, H 5.93.

5.4.11 Synthese von [2,2':5',2'']-Terthiophen (**5k**)⁷⁷

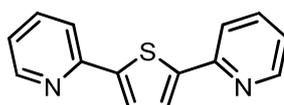
**5k**C₁₂H₈S₃

248.39

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 420 mg (2.00 mmol) 2-Iodthiophen (**1l**) (Aldrich). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 165 mg (0.66 mmol, 66 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.32. - **Smp.** = 93 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.03 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J = 3.6 Hz, 2 H), 7.08 (s, 2 H), 7.18 (d, ³J = 3.6 Hz, 2 H), 7.22 (d, ³J = 5.1 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 123.8 (2 CH), 124.5 (2 CH), 124.6 (2 CH), 128.0 (2 CH), 136.3 (2 C_{quat}), 137.3 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 248 ([M]⁺, 100), 203 (12), 124 (12). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 353 (59300). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2956 (w), 2920 (w), 2353 (w), 2220 (w), 1608 (w), 1494 (m), 1421 (m), 1373 (w), 1346 (w), 1230 (m), 1157 (w), 1122 (w), 1051 (m), 950 (m), 881 (w), 831 (m), 794 (s), 769 (m), 740 (m), 684 (s), 673 (s). - **EA** für C₁₂H₈S₃ (248.39) ber.: C 58.03, H 3.25; gef.: C 57.83, H 3.32.

5.4.12 Synthese von 2,5-Di(pyridin-2-yl)thiophen (**5l**)

**5l**C₁₄H₁₀N₂S

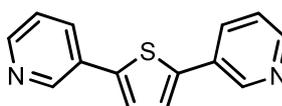
238.31

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 410 mg (2.00 mmol) 2-Iodpyridin (**1m**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 1:1) gereinigt. Es wurden 88 mg (0.37 mmol, 37 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.12-7.21 (m, 2 H), 7.63 (s, 2 H), 7.64-7.76 (m, 4 H), 8.59 (d, 3J = 4.6 Hz, 2 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 119.1 (2 CH), 122.2 (2 CH), 125.8 (2 CH), 136.8 (2 CH), 146.1 (2 C_{quat}), 149.8 (2 CH), 152.5 (2 C_{quat}). - **UV/Vis** (CH_2Cl_2), λ_{max} [nm] (ϵ): 285 (12600), 344 (50100).

5.4.13 Synthese von 2,5-Di(pyridin-3-yl)thiophen (**5m**)

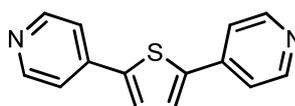
**5m** $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$

238.31

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 410 mg (2.00 mmol) 3-Iodpyridin (**1n**) (EGA). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:3) gereinigt. Es wurden 98 mg (0.41 mmol, 41 %) eines braunen Feststoffs erhalten.

UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} [nm] (ϵ): 326 (17100).

5.4.14 Synthese von 2,5-Di(pyridin-4-yl)thiophen (**5n**)⁷⁷

**5n** $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$

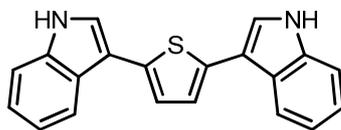
238.31

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 410 mg (2.00 mmol) 4-Iodpyridin (**1o**) (ABCR). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 3:2) gereinigt. Es wurden 97 mg (0.40 mmol, 40 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 3:2) = 0.25. - **Smp.** = 162 °C. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ = 7.50 (dd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 4 H), 7.52 (s, 2 H), 8.63 (d, 3J = 5.5 Hz, 4 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 119.9 (4 CH), 126.7 (4 CH), 140.8 (2 C_{quat}), 142.7 (2 C_{quat}), 150.6

(2 CH). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 239 (17), 238 ([M]⁺, 100). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 271 (14900), 340 (31500). - **EA** für C₁₄H₁₀N₂S • 2 HCl (238.31): C 54.03, H 3.89, N 9.00; gef.: C 54.02, H 4.34, N 8.72.

5.4.15 Synthese von 2,5-Di(1*H*-indol-3-yl)thiophen (**5o**)⁷⁷

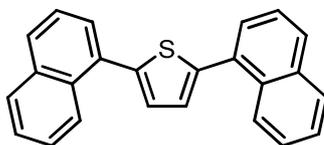
**5o**C₂₀H₁₄N₂S

314.40

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 598 mg (2.00 mmol) *tert*-Butyl-3-iod-1*H*-indol-1-carboxylat (**1v**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:1) gereinigt. Es wurden 23 mg (0.07 mmol, 7 %) eines braunen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:1) = 0.28. - **Smp.** = 237 °C. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 7.13-7.23 (m, 4 H), 7.28-7.36 (m, 2 H), 7.44-7.52 (m, 2 H), 7.63-7.70 (m, 2 H), 7.98-8.05 (m, 2 H), 10.50 (s, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 112.0 (2 C_{quat}), 112.7 (2 CH), 120.4 (2 CH), 120.8 (2 CH), 122.9 (2 CH), 123.2 (2 CH), 123.3 (2 CH), 126.3 (2 C_{quat}), 135.8 (2 C_{quat}), 138.0 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 315 (24), 314 ([M]⁺, 100), 313 (17), 157 (22), 94 (10), 91 (16). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 283 (13900), 340 (23500). - **EA** für C₂₀H₁₄N₂S (314.40) ber.: C 76.40, H 4.49, N 8.91; gef.: C 76.13, H 4.69, N 8.76.

5.4.16 Synthese von 2,5-Di(naphthalen-1-yl)thiophen (**5p**)

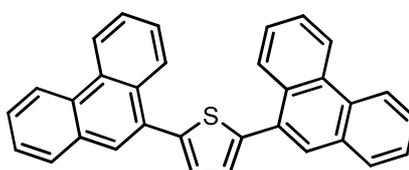
**5p**C₂₄H₁₆S

336.45

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 508 mg (2.00 mmol) 1-Iodnaphthalin (**1w**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 212 mg (0.63 mmol, 63 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.38. - **Smp.** = 140 °C. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 7.44 (s, 2 H), 7.57-7.65 (m, 6 H), 7.75-7.70 (m, 2 H), 7.97-8.05 (m, 4 H), 8.39-8.44 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 126.3 (2 CH), 126.4 (2 CH), 127.2 (2 CH), 127.7 (2 CH), 128.9 (2 CH), 129.0 (2 CH), 129.5 (2 CH), 129.6 (2 CH), 132.5 (2 C_{quat}), 133.0 (2 C_{quat}), 135.2 (2 C_{quat}), 142.8 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 337 (19), 336 ([M]⁺, 68). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 326 (20700). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3037 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1929 (w), 1587 (m), 1506 (m), 1450 (w), 1390 (m), 1284 (w), 1205 (w), 1159 (w), 1101 (w), 1049 (w), 1020 (m), 937 (w), 872 (m), 829 (m), 793 (s), 773 (s), 659 (m), 642 (m). - **EA** für C₂₄H₁₆S (336.45) ber.: C 85.68, H 4.79; gef.: C 85.48, H 5.02.

5.4.17 Synthese von 2,5-Di(phenanthren-9-yl)thiophen (**5q**)

**5q**C₃₂H₂₀S

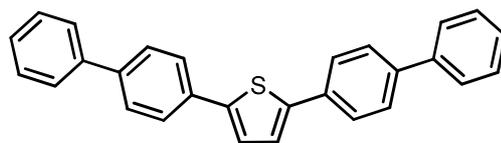
436.57

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 608 mg (2.00 mmol) 9-Iodphenanthren (**1x**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan: Ethylacetat = 20:1) gereinigt. Es wurden 201 mg (0.46 mmol, 46 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.22. - **Smp.** = 189 °C. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 438 (11), 437 (35), 436 ([M]⁺, 100), 233 (10), 221 (11), 218 (14), 200 (13). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 253 (119900), 323 (33100). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 3034 (w), 2920 (w), 2850 (w), 2715 (w), 1905 (w), 1819 (w), 1676 (w), 1593 (m), 1557 (m), 1541 (w), 1481 (m), 1445 (m), 1408 (m), 1348 (w), 1286 (w), 1217 (m), 1159 (w), 1134 (m), 1072 (w), 1038 (m), 1001 (m), 941 (m), 908 (w), 839 (s), 827 (m), 799 (s), 758 (s), 718 (s), 685 (s). - **EA** für C₃₂H₂₀S (436.57) ber.: C 88.04, H 4.62; gef.: C 87.89, H 4.86.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz als unlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln. Daher konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

5.4.18 Synthese von 2,5-Di(biphenyl-4-yl)thiophen (**5r**)

**5r**C₂₈H₂₀S

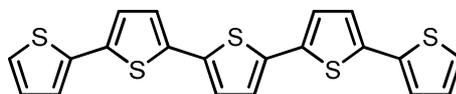
388.52

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 560 mg (2.00 mmol) 4-Iodbiphenyl (**1y**). Das an Aluminiumoxid adsorbierte Rohprodukt wurde mit ca. 50 mL Wasser und 50 mL THF gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde 16 h lang in einem *Soxhlet*-Extraktor mit 400 mL 1,4-Dioxan heiß extrahiert. Beim Abkühlen des Lösungsmittels fiel das Produkt aus. Es wurden 172 mg (0.44 mmol, 44 %) eines glänzenden, gelblichen Feststoffs erhalten.

Smp. = 329 °C. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 389 ([M]⁺, 30), 388 ([M]⁺, 100), 194 (36). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 355 (-). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 3024 (w), 1888 (w), 1819 (w), 1682 (w), 1481 (m), 1447 (m), 1379 (w), 1230 (w), 1196 (w), 1161 (w), 1031 (m), 1001 (w), 941 (w), 891 (m), 837 (w), 815 (m), 769 (s), 741 (s), 721 (s), 684 (w), 617 (m). - **EA** für C₂₈H₂₀S (388.52) ber.: C 86.56, H 5.19; gef.: C 86.36, H 4.96.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz als unlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln. Daher konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

5.4.19 Synthese von [2,2':5',2'':5'',2''':5''',2'''']-Quinquethiophen (**5s**)

**5s**C₂₀H₁₂S₅

412.63

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V2** aus 584 mg (2.00 mmol) 5-Iod-2,2'-bithiophen (**1z**). Das an Aluminiumoxid adsorbierte Rohprodukt wurde mit ca. 50 mL Wasser und 50 mL Ethylacetat gewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde 16 h lang in einem *Soxhlet*-Extraktor mit 300 mL 1,4-Dioxan heiß extrahiert. Beim Abkühlen

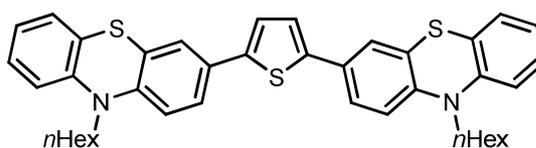
des Lösungsmittels fiel das Produkt aus. Es wurden 153 mg (0.37 mmol, 37 %) eines orange-braunen, amorphen Feststoffs erhalten.

Smp = 255 °C - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 413 ([M+H]⁺, 26), 412 ([M]⁺, 100), 206 (20), 184 (43), 173 (18). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 417 (-). - **EA** für C₂₀H₁₂S₅ (412.63): C 58.21, H 2.93; gef.: C 57.96, H 3.17.

5.5 Allgemeine Synthesevorschrift (V3) zur Darstellung von 2,5-Di(phenothiazinyl)thiophenen

Es wurden 2.00 mmol des (Oligo)Phenothiazinbromids **7** in 10.0 mL THF gelöst und in einem 80 mL Mikrowellengefäß vorgelegt. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und die Mischung 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 56.0 mg (4.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II), 15.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid und 21 mg (4.00 mol%) Triphenylphosphan zugegeben. Schließlich wurden 0.56 mL (392 mg, 4.00 mmol) Trimethylsilylacetylen und 5.00 mL Piperidin zugesetzt und das Gefäß mit einem Septum verschlossen. Nun wurde im verschlossenen Gefäß 16 h lang bei 55 °C gerührt. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes wurden 631 mg (2.00 mmol) Tetra(*n*-Butyl)ammoniumfluorid Trihydrat zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 h lang bei Raumtemperatur an der Raumluft gerührt. Nun wurden 960 mg (4.00 mmol) Natriumsulfat Nonahydrat und 224 mg (4.00 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben und die Reaktionsmischung in der Mikrowelle 30 min lang auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit THF absorbativ über Kieselgel filtriert und mit Celite versetzt. Nach erneutem Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

5.5.1 Synthese von 2,5-bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen (**5t**)⁸¹



5t

C₄₀H₄₂N₂S₃

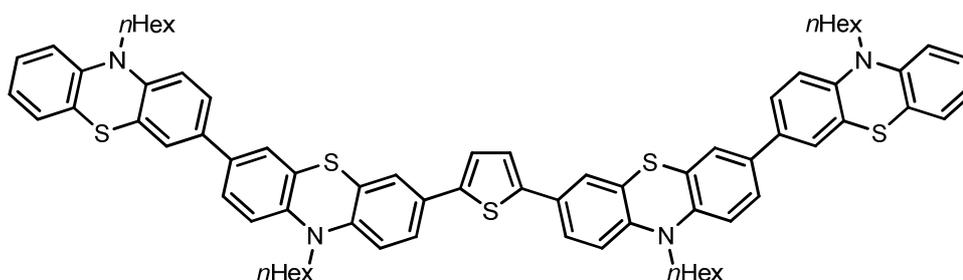
646.97

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 725 mg (2.00 mmol) 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7**). Das Rohprodukt wurde mittels

Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 10:1) gereinigt. Man erhielt 218 mg (0.34 mmol, 34 %) eines grün-gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) = 0.53. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H), 1.21-1.33 (m, 8 H), 1.39-1.51 (m, 4 H), 1.78 (quint, ³J = 7.5 Hz, 4 H), 3.92 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H), 6.90-6.97 (m, 2 H), 6.97-7.03 (m, 4 H), 7.14 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.16-7.23 (m, 2 H), 7.29 (s, 2 H), 7.41 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H), 7.44 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.3 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 27.1 (2 CH₂), 27.5 (2 CH₂), 32.2 (2 CH₂), 47.9 (2 CH₂), 116.7 (2 CH), 116.8 (2 CH), 123.4 (2 CH), 124.5 (2 CH), 124.5 (2 CH), 124.8 (2 C_{quat}), 125.4 (2 CH), 126.1 (2 C_{quat}), 128.1 (2 CH), 128.4 (2 CH), 129.6 (2 C_{quat}), 142.5 (2 C_{quat}), 145.5 (2 C_{quat}), 145.8 (2 C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 646.3 ([M]⁺). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 246 (39600), 261 (39100), 318 (27000), 395 (33100). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3057 (w), 2951 (w), 2926 (w), 2851 (w), 2361 (w), 2342 (w), 2332 (w), 1917 (w), 1597 (w), 1576 (w), 1539 (w), 1489 (w), 1458 (s), 1398 (w), 1362 (w), 1331 (m), 1285 (w), 1248 (m), 1238 (m), 1225 (w), 1192 (w), 1161 (w), 1134 (w), 1103 (w), 1038 (w), 1022 (w), 968 (w), 926 (w), 908 (w), 874 (w), 793 (s), 745 (s), 704 (w), 681 (w), 669 (w), 646 (w), 625 (w). - **EA** für C₄₀H₄₂N₂S₃ (646.97) ber.: C 74.26, H 6.54, N 4.33; gef.: C 74.17, H 6.79, N 4.05.

5.5.2 Synthese von 2,5-Bis(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin-7-yl)thiophen (**5u**)⁸¹



5u

C₇₆H₈₀N₄S₅

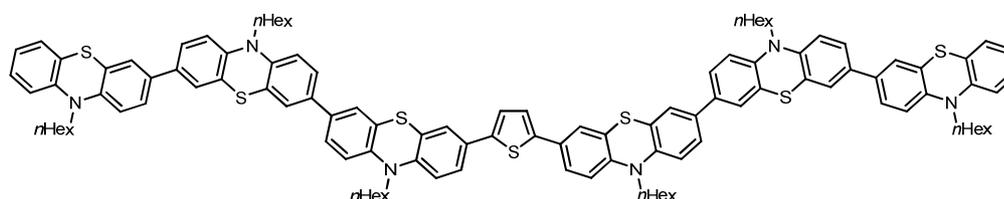
1209.80

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 1.29 g (2.00 mmol) 7-Brom-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**9**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Tetrahydrofuran = 20:1) gereinigt. Man erhielt 435 mg (0.36 mmol, 36 %) eines grün-gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.89 (t, ³J = 7.2 Hz, 12 H), 1.26-1.34 (m, 16 H), 1.41-1.46 (m, 8 H), 1.76-1.81 (m, 8 H), 3.93-4.02 (m, 8 H), 6.94 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz,

$^4J = 1.2$ Hz, 2 H), 6.95 (d, $^4J = 0.8$ Hz, 2 H), 7.03 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 4 H), 7.07 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.07 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 2 H), 7.15 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H), 7.20 (ddd, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H), 7.35 (s, 2 H), 7.39 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2 H), 7.41 (d, $^4J = 2.2$ Hz, 2 H), 7.43-7.48 (m, 6 H). - **MS** (MALDI) m/z : 1208.5 ($[M]^+$). - **UV/Vis** (CH_2Cl_2), λ_{max} [nm] (ϵ): 266 (52100), 284 (45900), 319 (32500), 404 (27700). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2951 (w), 2922 (w), 2853 (w), 1456 (s), 1416 (w), 1375 (w), 1364 (w), 1331 (m), 1292 (w), 1238 (m), 1192 (w), 1138 (w), 1105 (w), 1063 (w), 1040 (w), 872 (m), 797 (s), 745 (s), 727 (w), 706 (w), 611 (w). - **EA** für $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{S}_5$ (1209.80) ber.: C 75.45, H 6.67, N 4.63; gef.: C 73.39; H 7.36; N 4.29. - **HPLC** (n -Hexan) t_{R} [min] (%) = 4.49 (99), vgl. Anhang.

5.5.3 Synthese von 2,5-Bis(10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-3,3',3''-triphenothiazin-7-yl)thiophen (**5v**)⁸¹



5v

$\text{C}_{112}\text{H}_{118}\text{N}_6\text{S}_7$

1772.63

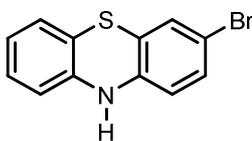
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V3** aus 1.85 g (2.00 mmol) 7-Brom-10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']terphenothiazin (**11**). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (n -Hexan:Tetrahydrofuran = 7:1 bis n -Hexan:Tetrahydrofuran = 3:1) gereinigt. Man erhielt 955 mg (0.54 mmol, 54 %) eines grün-gelben Harzes.

MS (MALDI) m/z : 1770.7 ($[M]^+$). - **UV/Vis** (CH_2Cl_2), λ_{max} [nm] (ϵ): 267 (103000), 283 (116200), 327 (61000), 379 (51900). - **IR** (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3024 (w), 2951 (w), 2922 (w), 2851 (w), 2388 (w), 1603 (w), 1574 (w), 1454 (s), 1416 (w), 1377 (w), 1331 (w), 1294 (w), 1238 (m), 1190 (w), 1140 (w), 1105 (w), 1063 (w), 1038 (w), 968 (w), 928 (w), 910 (w), 872 (w), 802 (s), 745 (m), 729 (w), 691 (w). - **EA** für $\text{C}_{112}\text{H}_{118}\text{N}_6\text{S}_7$ (1772.63) ber.: C 75.89, H 6.71, N 4.74; gef.: C 74.89, H 6.50, N 4.53. - **HPLC** (n -Hexan:THF = 99.5:0.5) t_{R} [min] (%) = 2.92 (99), vgl. Anhang.

Nach dem Trocknen erwies sich die Substanz als unlöslich in den üblichen deuterierten Lösungsmitteln. Daher konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

5.6 Synthese verschiedener Phenothiazinderivate

5.6.1 Synthese von 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**50**)

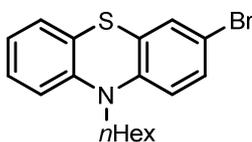
**50**C₁₂H₈BrNS

278.17

In einem mit Stickstoff gefluteten 250 mL Rundkolben wurden 7.97 g (40.0 mmol) 10*H*-Phenothiazin vorgelegt und in 60 mL THF (dest.) gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast, anschließend auf 0 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom langsam mit 7.12 g (40.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 16 h lang gerührt und währenddessen auf RT aufgewärmt. Die erhaltene Lösung wurde auf 150 mL gesättigte Natriumsulfit-Lsg. gegeben und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 20:1) lieferte 4.95 g (17.8 mmol; 45 %) eines farblosen Feststoffes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 4:1) = 0.33. - ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.89 (s, br, 1 H), 6.52 (m, 1 H), 6.61 (m, 1 H), 6.83-7.15 (m, 5 H).

5.6.2 Synthese von 3-Brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**7**)

**7**C₁₈H₂₀BrNS

362.33

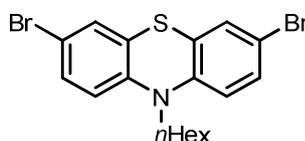
Variante A: In einem mit Stickstoff gefluteten 250 mL Rundkolben wurden 4.95 g (17.8 mmol) 3-Brom-10*H*-phenothiazin (**50**) vorgelegt und in 50.0 mL THF (dest.) gelöst. Die nahezu farblose Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast, anschließend auf 0 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom langsam mit 2.40 g (21.4 mmol) Kalium-*tert.*-

butanolat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wurde mittels einer Spritze langsam mit 3.00 mL (3.52 g; 21.4 mmol) 1-Bromhexan versetzt und weitere 16 h lang bei RT gerührt. Nach Kontrolle der Umsetzung mittels DC wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan) lieferte 5.83 g (16.1 mmol; 90 %) eines gelben Harzes.

Variante B: siehe Lit.¹⁴⁹.

R_f (*n*-Hexan) = 0.43. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.23-1.33 (m, 4 H), 1.44 (dt, ³J = 7.2 Hz, ³J = 6.8 Hz, 2 H), 1.77 (dt, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 3.92 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 7.03 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.14 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.27 (d, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.32 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quat}), 116.9 (CH), 118.1 (CH), 123.6 (CH), 124.7 (C_{quat}), 128.1 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 145.7 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}).

5.6.3 Synthese von 3,7-Dibrom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**10**)



10

C₁₈H₁₉Br₂NS

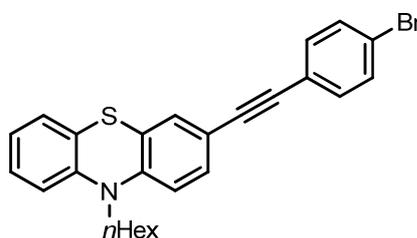
441.22

In einem mit Stickstoff gefluteten 500 mL Rundkolben wurden 9.97 g (50.0 mmol) 10*H*-Phenothiazin vorgelegt und in 150 mL THF (dest.) gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast, anschließend auf 0 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom langsam mit 6.73 g (60.0 mmol) Kalium-*tert*-butanolat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h lang bei RT gerührt. Die nun hellbraune Lösung wurde mittels einer Spritze langsam mit 8.50 mL (9.90 g; 60.0 mmol) 1-Bromhexan versetzt und weitere 16 h lang bei RT gerührt. Nach Kontrolle der Umsetzung mittels DC wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Filtration an Kieselgel (*n*-Hexan) lieferte 12.61 g (44.5 mmol; 89 %) des noch verunreinigten 10-Hexyl-10*H*-phenothiazins in Form eines braunen Harzes. Dieses wurde in einem 250 ml Rundkolben vorgelegt und in 60 mL konz. Essigsäure suspendiert. Anschließend wurden 14.9 g (93.5 mmol) Brom in 40.0 mL konz. Essigsäure innerhalb von

1 h langsam zugetropft und weitere 3 h lang bei RT gerührt. Nun wurden 60.0 mL ges. Natriumsulfit-Lösung und 100 mL Dichlormethan zugegeben und 2 h lang weitergerührt, wobei sich die Mischung aufhellte. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nun wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch an Celite absorbiert. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan) erhielt man 18.5 g (42.0 mmol; 84 %) eines hellgelben Feststoffs.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 100:1) = 0.34. - $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 500 MHz): δ = 0.83 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.21-1.31 (m, 4 H), 1.37-1.47 (m, 2 H), 1.70-1.77 (m, 2 H), 3.90 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 6.95 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.27 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H), 7.33 (dd, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 125 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.0 (CH₂), 115.1 (2 C_{quat}), 118.3 (2 CH), 127.1 (2 C_{quat}), 130.1 (2 CH), 131.2 (2 CH), 145.3 (2 C_{quat}).

5.6.4 Synthese von 3-((4-Bromphenyl)ethinyl)-10-hexyl-10H-phenothiazin (30)



30

C₂₆H₂₄BrNS

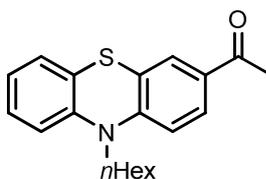
462.44

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurde eine Lösung von 1.23 g (4.00 mmol) 3-Ethinyl-10-hexyl-10H-phenothiazin (**17**) in 12.0 mL THF (dest.) vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 1.13 g (4.00 mmol) 1-Brom-4-iodbenzol (**1p**) sowie 4.00 mol% Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II), 4.00 mol% Kupfer(I)-iodid und 4.00 mol% Triphenylphosphan im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach dem Hinzufügen von 2.00 mL Piperidin wurde die Reaktionsmischung 2 d lang bei RT gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether verdünnt, auf Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Substanz säulenchromatographisch an

Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.42 g (3.06 mmol; 77 %) eines gelben, fluoreszenten Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.86 (³*J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.23-1.34 (m, 4 H), 1.46 (dt, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.79 (dt, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.96 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.96 (td, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.03 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.04 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.36 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.42-7.48 (m, 2 H), 7.55-7.61 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 88.7 (C_{quat}), 90.8 (C_{quat}), 116.5 (CH), 116.9 (CH), 117.3 (C_{quat}), 122.7 (C_{quat}), 123.5 (C_{quat}), 123.8 (CH), 124.6 (C_{quat}), 125.7 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 130.5 (CH), 131.8 (CH), 132.6 (2 CH), 133.9 (2 CH), 145.5 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 463.1 ([M]⁺).

5.6.5 Synthese von 1-(10-Hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)ethanon (33)



33

C₂₀H₂₃NOS

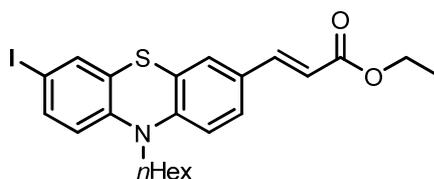
325.47

In einem 10 mL-Mikrowellengefäß wurden 566 mg (2.00 mmol) 10-Hexyl-10*H*-phenothiazin (**32**) vorgelegt und in 2.04 g (20.0 mmol) Essigsäureanhydrid gelöst bzw. suspendiert. Nach der Zugabe von wenig (16 Tropfen) konz. Phosphorsäure wurde die Reaktionsmischung 15 min lang bei 70 °C im Mikrowellenreaktor erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde mit Diethylether und dest. Wasser verdünnt, mit Natriumhydroxid neutralisiert und dann mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) erhielt man 312 mg (0.96 mmol; 48 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.27-1.32 (m, 4 H), 1.46 (dt, ³*J* = 8.4 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H), 1.80 (dt, ³*J* = 7.3 Hz, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H), 2.50 (s, 3 H), 4.00 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 H), 6.98 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1 H), 7.07 (dd, ³*J* = 8.4 Hz,

$^3J = 7.8$ Hz, 2 H), 7.14 (dd, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.21 (ddd, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.69 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.81 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 75 MHz): $\delta = 14.2$ (CH_3), 23.3 (CH_2), 26.3 (CH_3), 27.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.1 (CH_2), 115.9 (CH), 117.1 (CH), 124.1 (CH), 124.6 (C_{quat}), 125.0 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 132.7 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 150.3 (C_{quat}), 195.7 (C_{quat}).

5.6.6 Synthese von Ethyl 3-(10-hexyl-7-iod-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylat (**36**)

**36** $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{INO}_2\text{S}$

507.43

In einem mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 2.41 g (4.50 mmol) 10-Hexyl-3,7-diiod-10*H*-phenothiazin (**35**) vorgelegt und in 4.50 mL DMF gelöst. Die gelbbraune Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 450 mg (4.50 mmol) Acrylsäureethylester, 20.0 mg (2.00 mol%) Palladium(II)-acetat, 945 mg (11.3 mmol) Natriumhydrogencarbonat sowie 1.25 g (4.50 mmol) Tetra(*n*-Butyl)ammoniumchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wurde auf Natriumsulfit-Lösung gegeben und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produktgemisch an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 10:1) erhielt man 1.03 g (2.03 mmol; 45 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) = 0.51. - $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 300 MHz): $\delta = 0.85$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.23-1.33 (m, 7 H), 1.38-1.51 (m, 2 H), 1.77 (quint, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 3.94 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 4.19 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.42 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H), 6.84 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.04 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H), 7.43 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 1 H), 7.48 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.51 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.55 (d, $^3J = 16.0$ Hz, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 75 MHz): $\delta = 14.3$ (CH_3), 14.7 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 48.0 (CH_2), 60.7 (CH_2), 85.2 (C_{quat}), 116.8 (CH), 117.3 (CH), 118.8 (CH), 125.0 (C_{quat}), 127.3 (C_{quat}), 127.4 (CH), 129.2 (CH), 130.2 (C_{quat}), 135.8 (CH), 137.2 (CH), 143.8 (CH), 145.3 (C_{quat}), 147.4 (C_{quat}), 167.1 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) m/z : 507.1 ($[\text{M}]^+$).

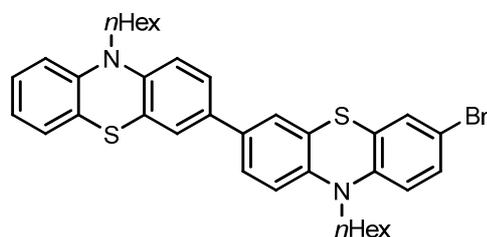
5.7 Allgemeine Synthesevorschrift (V4) zur Darstellung von Phenothiazinderivaten mit der BLEBS-Sequenz

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten 2-Hals-Rundkolben mit Septum wurde das Brom-Phenothiazin (siehe Tabelle 19) vorgelegt und in 2.00 ml/mmol abs. THF gelöst und 10 min. lang mit Stickstoff entgast. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min langsam mit 1.10 Äquiv. einer 1.60 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 15 min gab man 1.15 Äquiv. Trimethylborat zu und rührte anschließend 15 min lang bei -78 °C weiter. Dann ließ man die Reaktionslösung langsam RT erreichen. Anschließend gab man das Arylhalogenid (siehe Tabelle 19) sowie 5.00 mol% Tetrakis(triphenyl-phosphan)palladium(0) und 1.10 Äquiv. Kalium-*tert*-butanolat im Stickstoffgegenstrom zu. Man erhitze unter Rühren 48 h lang auf 60 °C. Die Reaktionsmischung wurde auf verdünnte Na₂SO₃-Lsg. gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Substanz säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 19: Einwaagen und Ausbeute bei der Darstellung von Phenothiazinderivaten mit der BLEBS-Sequenz.

Eintrag	Brom-Phenothiazin	Arylhalogenid	Produkt (Ausbeute [%])
1	7 , 1.81 g (5.00 mmol)	10 , 6.62 g (15.0 mmol)	9 , 2.50 g (3.88 mmol, 78 %)
2	9 , 2.12 g (3.29 mmol)	10 , 4.35 g (9.87 mmol)	11 , 1.31 g (1.41 mmol, 67 %)
3	7 , 1.45 g (4.00 mmol)	1aa , 1.13 g (4.00 mmol)	25 , 1.16 g (2.64 mmol, 66 %)

5.7.1 Synthese von 7-Brom-10,10'-dihexyl-10H,10'H-3,3'-biphenothiazin (9)



9

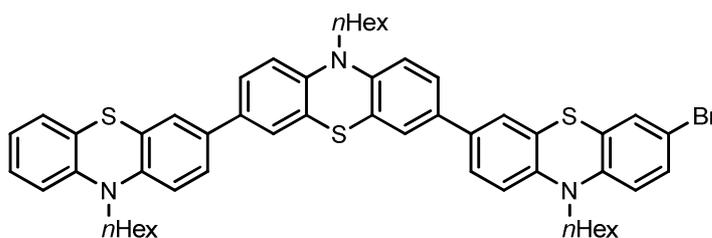


643.74

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 10:1) gereinigt. Man erhielt 2.50 g (3.88 mmol, 78 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 50:1) = 0.34. - **¹H-NMR** (Aceton-*d*₆, 600 MHz): δ = 0.81-0.88 (m, 6 H), 1.25-1.35 (m, 8 H), 1.41-1.48 (m, 4 H), 1.74-1.83 (m, 4 H), 3.91-3.98 (m, 4 H), 6.91-7.06 (m, 5 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.17-7.22 (m, 1 H), 7.26-7.33 (m, 2 H), 7.34-7.41 (m, 2 H), 7.41-7.46 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-*d*₆, 125 MHz): δ = 14.3 (2 CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.0 (CH₂), 114.7 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 118.1 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.1 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 131.0 (CH), 134.7 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 144.7 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 644.1 ([⁸¹Br-M]⁺), 642.1 ([⁷⁹Br-M]⁺).

5.7.2 Synthese von 7-Brom-10,10',10''-trihexyl-10H,10'H,10''H-[3,3',7',3'']terphenothiazin (11)



11

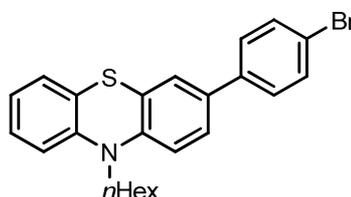


925.16

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) gereinigt. Man erhielt 1.31 g (1.41 mmol, 67 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 50:1) = 0.11. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.80-0.88 (m, 9 H), 1.23-1.34 (m, 12 H), 1.40-1.51 (m, 6 H), 1.70-1.87 (m, 6 H), 3.86-4.00 (m, 6 H), 6.90-6.96 (m, 2 H), 6.99-7.05 (m, 4 H), 7.12-7.23 (m, 2 H), 7.27 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.31 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.35-7.38 (m, 3 H), 7.39-7.46 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.3 (2 CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 47.9 (CH₂), 114.7 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.7 (2 CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 118.0 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quat}), 125.6 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.4 (CH), 127.6 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.0 (CH), 130.9 (CH), 134.7 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.3 (C_{quat}), 144.7 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 145.4 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 925.2 ([⁸¹Br-M]⁺), 923.2 ([⁷⁹Br-M]⁺).

5.7.3 Synthese von 3-(4-Bromphenyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (25)



25

C₂₄H₂₄BrNS

438.42

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V4**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.16 g (2.64 mmol; 66 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan) = 0.33. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.34 (m, 4 H), 1.46 (dt, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 1.74-1.86 (m, 2 H), 3.96 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.94 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.02 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.07 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.15 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H), 7.20 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.41 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.47 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.55-7.59 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.9 (CH₂), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 121.4 (C_{quat}), 123.4 (CH),

125.0 (C_{quat}), 126.0 (CH), 126.1 (C_{quat}), 126.7 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 129.0 (2 CH), 132.7 (2 CH), 134.6 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 439.0 ([M]⁺).

5.8 Allgemeine Synthesevorschrift (V) zur Darstellung von Iodaromaten mittels einer Halogenaustauschreaktion

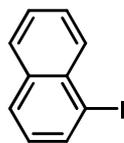
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten *Schlenk*-Rohr wurde ein (Hetero)Arylbromid (siehe Tabelle 20) in 1 mL/mmol trockenem 1,4-Dioxan vorgelegt. Nachdem das Lösungsmittel 10 min lang mit Stickstoff entgast wurde gab man 5 mol% Kupfer(I)iodid, 10 mol% *N,N*-Dimethylethan-1,2-diamin sowie 2 Äquiv. Natriumiodid zu. Der Reaktionsansatz wurde 24-72 h lang (siehe Tabelle 20) bei 110 °C unter Luftausschluss gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS oder HPLC überprüft. Nach Abschluss der Reaktion wurde Celite zugegeben und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 20: Einwaagen, Reaktionszeiten und Ausbeuten bei der Synthese von Iodaromaten mittels einer Halogenaustauschreaktion

Eintrag	(Hetero)Arylbromid	Reaktionsdauer	Produkt (Ausbeute [%])
1	1-Bromnaphthalin, 1.04 g (5.00 mmol, 0.70 mL)	24 h	1w , 1.27 g (5.00 mmol, 99 %)
2	9-Bromphenanthren, 1.29 g (5.00 mmol)	48 h	1x , 700 mg (2.30 mmol, 46 %)
3	4-Brombiphenyl, 1.17 g (5.00 mmol)	72 h	1y , 1.24 g (4.42 mmol, 89 %)
4	5-Brom-2,2'-bithiophen, 1.23 g (5.00 mmol)	24 h	1z , 1.31 g (4.49 mmol, 90 %)
5	7 , 1.81 g (5.00 mmol)	24 h	1cc , 2.00 g (4.89 mmol; 98 %)
6 ^[a]	10 , 2.21 g (5.00 mmol)	22 h	35 , 2.54 g (4.75 mmol; 95 %)
7	<i>tert</i> -Butyl(4-bromphenyl)sulfan, 3.13 g (12.8 mmol)	24 h	1dd , 3.55 g (12.2 mmol; 95 %)

[a] Die eingesetzten Stoffmengen der Reagenzien wurden entsprechend der zwei im Molekül vorhandenen Brom-Substituenten verdoppelt.

5.8.1 Synthese von 1-Iodnaphthalin (**1w**)¹⁵⁰

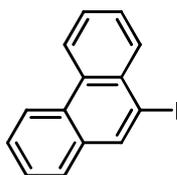
**1w**C₁₀H₇I

254.07

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.27 g (5.00 mmol, 99 %) eines farblosen Öls.

MS (EI⁺) *m/z* (%): 254 ([M]⁺, 85), 128 (11), 127 (100), 126 (21), 77 (13), 75 (11). - **GC/MS** *t_R* [min] (%) = 11.30 (95.20), vgl. Anhang.

5.8.2 Synthese von 9-Iodphenanthren (**1x**)¹⁵¹

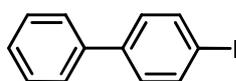
**1x**C₁₄H₉I

304.13

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 700 mg (2.30 mmol, 46 %) eines hellgelben Feststoffs.

MS (EI⁺) *m/z* (%): 305 (15), 304 ([M]⁺, 100), 178 (11), 177 (75), 176 (56), 152 (24), 151 (17), 150 (16), 88 (59), 75 (17).

5.8.3 Synthese von 4-Iodbiphenyl (**1y**)¹⁵²

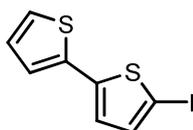
**1y**C₁₂H₉I

280.10

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.24 g (4.42 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.

MS (EI⁺) *m/z* (%): 281 (12), 280 ([M]⁺, 100), 153 (28), 152 (73), 151 (19), 76 (33), 75 (10), 63 (11). - **EA** für C₁₂H₉I (280.10): ber.: C 51.46, H 3.24; gef.: C 51.21, H 3.21.

5.8.4 Synthese von 5-Iod-2,2'-bithiophen (**1z**)¹⁵³



1z

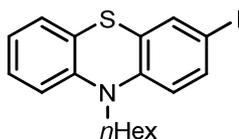
C₈H₅IS₂

292.16

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.31 g (4.49 mmol, 90 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f (*n*-Hexan) = 0.39. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 293 (11), 292 ([M]⁺, 100), 165 (23), 121 (89), 82 (20), 77 (12), 69 (18), 63 (11). - **GC/MS** t_R [min] (%) = 15.16 (88.65), vgl. Anhang.

5.8.5 Synthese von 10-Hexyl-3-iod-10*H*-phenothiazin (**1cc**)



1cc

C₁₈H₂₀INS

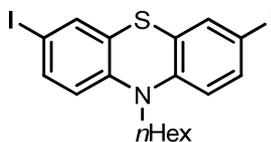
409.33

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 2.00 g (4.89 mmol; 98 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.20-1.35 (m, 4 H), 1.37-1.50 (m, 2 H), 1.69-1.82 (m, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.82 (d, ³J = 8.6 Hz, 1 H), 6.91-7.05 (m, 2 H), 7.11-7.24 (m, 2 H), 7.43 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.49 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂),

32.1 (CH₂), 47.8 (CH₂), 84.5 (C_{quat}), 116.9 (CH), 118.6 (CH), 123.6 (CH), 124.8 (C_{quat}), 128.2 (CH), 128.2 (C_{quat}), 128.5 (CH), 135.7 (CH), 137.0 (CH), 145.9 (C_{quat}), 146.3 (C_{quat}).

5.8.6 Synthese von 10-Hexyl-3,7-diiod-10*H*-phenothiazin (**35**)



35

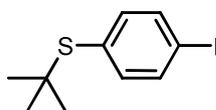
C₁₈H₁₉I₂NS

535.22

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 2.54 g (4.75 mmol; 95 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.29 (m, 4 H), 1.39-1.46 (m, 2 H), 1.71-1.79 (m, 2 H), 3.90 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 6.85 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H), 7.43 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H), 7.49 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.8 (CH₂), 85.0 (2 C_{quat}), 118.8 (2 CH), 127.4 (2 C_{quat}), 135.8 (2 CH), 137.2 (2 CH), 145.9 (2 C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 536 ([M]⁺, 17), 535 ([M]⁺, 83), 463 ([M-C₅H₁₁]⁺, 26), 451 (11), 450 ([M-C₆H₁₃]⁺, 57), 410 (21), 409 ([M-I]⁺, 100), 338 (53), 337 (11), 325 (17), 324 (79), 323 (18), 283 (12), 212 (16), 211 (16), 210 (13), 198 (24), 197 (30), 196 (39), 153 (10).

5.8.7 Synthese von *tert*-Butyl(4-iodphenyl)sulfan (**1dd**)



1dd

C₁₀H₁₃IS

291.18

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V5**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 3.55 g (12.2 mmol; 95 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.25 (s, 9 H), 7.19 - 7.25 (m, 2 H), 7.60 - 7.67 (m, 2 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 31.0 (3 CH_3), 46.3 (C_{quat}), 95.4 (C_{quat}), 123.8 (C_{quat}), 137.8 (2 CH), 139.2 (2 CH).

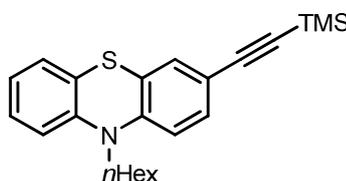
5.9 Allgemeine Synthesevorschrift (V) zur Darstellung von internen Ethinyl-Phenothiazinen

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurde 1 Äquiv. Bromphenothiazin (siehe Tabelle 21) in 3.00 mL/mmol abs. THF vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Stickstoffgegenstrom mit 3.30 mol% Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II), 3.30 mol% Kupfer(I)-iodid und 3.30 mol% Triphenylphosphan versetzt. Nach der Zugabe eines terminalen Alkins (siehe Tabelle 21) und 1.50 ml/mmol Piperidin wurde im verschlossenen *Schlenk*-Rohr 16 h lang bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether verdünnt und auf verd. Na_2SO_3 -Lsg. gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 21: Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese von internen Ethinyl-Phenothiazinen.

Eintrag	Bromphenothiazin	Terminales Alkin	Produkt (Ausbeute [%])
1	7 , 1.08 g (3.00 mmol)	TMSA, 441 mg (4.60 mmol)	8 , 1.13 g (3.00 mmol, 100 %)
2	9 , 1.71 g (2.66 mmol)	TMSA, 392 mg (3.99 mmol)	13 , 1.55 g (2.34 mmol, 88 %)
3	11 , 1.31 g (1.41 mmol)	TMSA, 208 mg (2.12 mmol)	14 , 1.18 g (1.25 mmol, 89 %)
4	10 , 4.94 g (12.0 mmol)	Phenylacetylen, 408 mg (4.00 mmol)	15 , 1.34 g (2.98 mmol, 74 %)
5	15 , 1.24 g (2.68 mmol)	TMSA, 395 mg (4.02 mmol)	16 , 1.13 g (2.35 mmol, 87 %)

5.9.1 Synthese von 10-Hexyl-3-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H-phenothiazin (**8**)

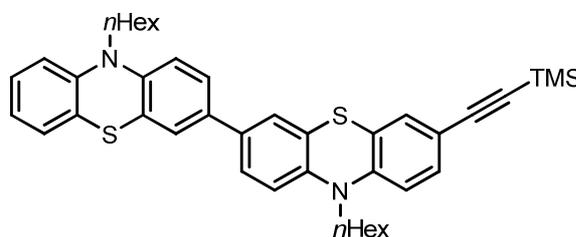
**8**

379.36

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 20:1) gereinigt. Man erhielt 1.13 g (3.00 mmol, 100 %) eines gelbbraunen Harzes.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 300 MHz): δ = 0.21 (s, 9 H), 0.81-0.89 (m, 3 H), 1.23-1.34 (m, 4 H), 1.38-1.50 (m, 2 H), 1.70-1.83 (m, 2 H), 3.94 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 6.91-7.05 (m, 3 H), 7.12 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.15-7.23 (m, 2 H), 7.26 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-*d*₆, 75 MHz): δ = 0.1 (3 CH₃), 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 94.0 (C_{quat}), 105.4 (C_{quat}), 116.4 (CH), 116.9 (CH), 117.7 (C_{quat}), 123.7 (CH), 124.7 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 130.8 (CH), 132.0 (CH), 145.5, 146.7. - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 378.9 ([M]⁺).- **EA** für C₂₃H₂₉NSSi • 0.5 H₂O (379.36): ber.: C 71.08, H 7.78, N 3.60, S 8.25; gef.: C 71.83, H 7.88, N 3.67, S 8.06.

5.9.2 Synthese von 10,10'-Dihexyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10H,10'-H-3,3'-biphenothiazin (**13**)

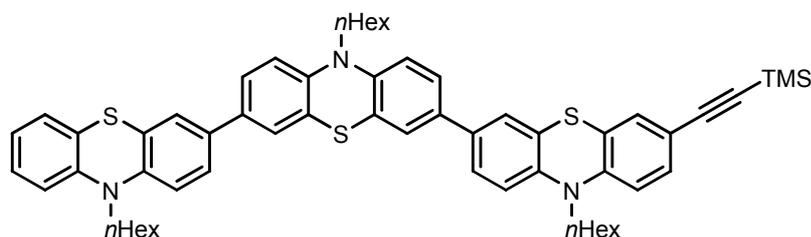
**13**

661.05

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) gereinigt. Man erhielt 1.55 g (2.34 mmol, 88 %) eines gelbbraunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) = 0.31. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 600 MHz): δ = 0.21 (s, 9 H), 0.81-0.88 (m, 6 H), 1.25-1.36 (m, 8 H), 1.42-1.52 (m, 4 H), 1.71-1.85 (m, 4 H), 3.89-3.99 (m, 4 H), 6.90-7.08 (m, 5 H), 7.14 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.16-7.23 (m, 2 H), 7.27 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.40-7.46 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 0.1 (3 CH₃), 14.3 (2 CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.0 (CH₂), 94.1 (C_{quat}), 105.4 (C_{quat}), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.1 (CH), 117.7 (C_{quat}), 123.3 (CH), 125.1 (2 C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (CH), 134.7 (C_{quat}), 135.4 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 660.2 ([M]⁺).

5.9.3 Synthese von 10,10',10''-Trihexyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (**14**)



14

C₅₉H₆₇N₃S₃Si

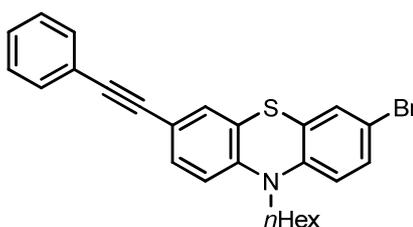
942.46

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) gereinigt. Man erhielt 1.18 g (1.25 mmol, 89 %) eines gelbbraunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Dichlormethan = 4:1) = 0.27. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 600 MHz): δ = 0.22 (s, 9 H), 0.80-0.90 (m, 9 H), 1.24-1.34 (m, 12 H), 1.38-1.52 (m, 6 H), 1.71-1.86 (m, 6 H), 3.93 (t, ³J = 7.0 Hz, 6 H), 6.90-7.08 (m, 5 H), 7.14 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.16-7.23 (m, 2 H), 7.27 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.40-7.46 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 0.1 (3 CH₃), 14.3 (2 CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.0 (CH₂), 94.1 (C_{quat}), 105.5 (C_{quat}), 116.3 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (2 CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 117.7 (C_{quat}) 123.3 (CH),

125.1 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.1 (2 C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (2 CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.1 (2 CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 130.8 (CH), 132.1 (CH), 134.7 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.4 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 941.3 ([M]⁺).

5.9.4 Synthese von 3-Brom-10-hexyl-7-(phenylethynyl)-10H-phenothiazin (**15**)



15

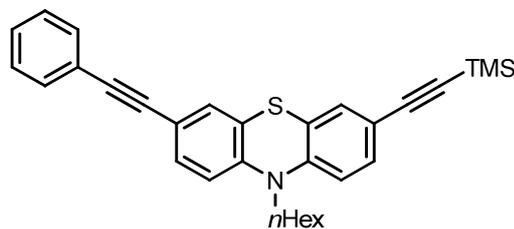
C₂₆H₂₄BrNS

462.44

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.34 g (2.98 mmol; 74 %) eines grün-gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan) = 0.13. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.32 (m, 4 H), 1.39-1.49 (m, 2 H), 1.73-1.81 (m, 2 H), 3.90-3.97 (m, 2 H), 6.97 (d, ³J = 8.7 Hz, 1 H), 7.04 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.33 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³J = 6.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H), 7.37-7.43 (m, 3 H), 7.50-7.53 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.0 (CH₂), 89.3 (C_{quat}), 90.1 (C_{quat}), 115.2 (C_{quat}), 116.8 (CH), 118.1 (C_{quat}), 118.4 (CH), 124.1 (C_{quat}), 124.8 (C_{quat}), 127.2 (C_{quat}), 129.2 (CH), 129.4 (2 CH), 130.1 (CH), 130.6 (CH), 131.1 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (2 CH), 145.0 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 462.9 ([M]⁺).

5.9.5 Synthese von 10-Hexyl-3-(phenylethynyl)-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin (**16**)

**16**C₃₁H₃₃NSSi

479.75

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V6**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Man erhielt 1.13 g (2.35 mmol, 87 %) eines gelbbraunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 100:1) = 0.38.

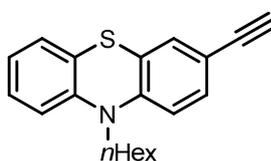
5.10 Allgemeine Synthesevorschrift (V) zur Darstellung von terminalen Ethinyl-Phenothiazinen

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurde 1 Äquiv. (Trimethylsilyl)ethinyl-phenothiazin (siehe Tabelle 22) in abs. THF vorgelegt. Die Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast. Nun gab man 1.5 Äquiv. einer 1 M Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF zu und rührte 16 h lang bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Substanz säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Tabelle 22: Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese von terminalen Ethinyl-Phenothiazinen.

Eintrag	(Trimethylsilyl)ethinyl- Phenothiazin	Produkt (Ausbeute [%])
1	8 , 1.10 g (2.90 mmol)	17 , 0.71 g (2.32 mmol, 80 %)
2	13 , 1.55 g (2.35 mmol)	18 , 1.36 g (2.31 mmol, 98 %)
3	14 , 1.18 g (1.25 mmol)	19 , 892 mg (1.03 mmol, 82 %)
4	16 , 1.13 g (2.35 mmol)	20 , 0.83 g (2.05 mmol, 87 %)

5.10.1 Synthese von 3-Ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin (**17**)



17

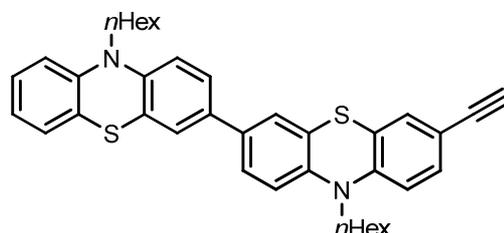
$C_{20}H_{21}NS$

307.45

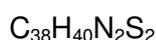
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V7**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) gereinigt. Man erhielt 0.71 g (2.32 mmol, 80 %) eines gelbbraunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) = 0.27. - **MS** (MALDI) m/z (%): 306.8 ($[M]^+$).

5.10.2 Synthese von 7-Ethynyl-10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-3,3'-biphenothiazin (**18**)



18

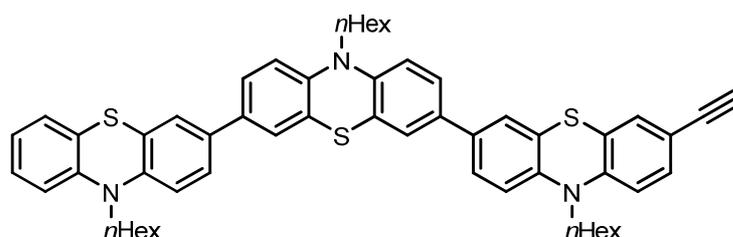


588.87

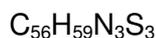
Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V7**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 4:1) gereinigt. Man erhielt 1.36 g (2.31 mmol, 98 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) = 0.28. - **MS** (MALDI) m/z (%): 588.2 ($[M]^+$).

5.10.3 Synthese von 7-Ethynyl-10,10',10''-Trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3',7',3'']-terphenothiazin (**19**)



19

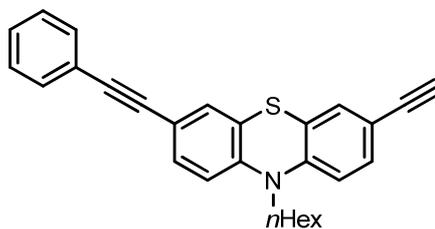


870.28

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V7**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan = 4:1) gereinigt. Man erhielt 892 mg (1.03 mmol, 82 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Dichlormethan = 5:1) = 0.30. - **MS** (MALDI) m/z (%): 869.5 ($[M]^+$).

5.10.4 Synthese von 3-Ethynyl-10-hexyl-7-(phenylethynyl)-10H-phenothiazin (**20**)

**20** $C_{28}H_{25}NS$

407.57

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V7**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 100:1) gereinigt. Man erhielt 0.83 g (2.05 mmol, 87 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Ethylacetat = 50:1) = 0.33. **MS** (MALDI) m/z (%): 407.0 ($[M]^+$).

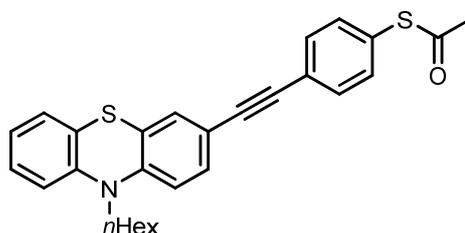
5.11 Allgemeine Synthesevorschrift (V) zur Darstellung von Thioacetyl-Phenothiazinen

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurde 1.00 Äquiv. Ethinyl-Phenothiazin (siehe Tabelle 23) und 1.20 Äquiv. 4-Iod-1-thioacetylbenzol **1bb** in 10 ml/mmol abs. THF vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 3.30 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 5.00 ml/mmol *N*-Ethyl-diisopropylamin zugegeben. Nun wurde die Reaktionsmischung 3 d lang bei 40 °C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether verdünnt, auf Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanz wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei der Auftrag der Substanz aus einer möglichst konzentrierten Lösung des Rohproduktes in *n*-Hexan oder dem Eluenten geschah.

Tabelle 23: Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese von Thioacetyl-Phenothiazinen.

Eintrag	Ethinyl-Phenothiazin	Produkt (Ausbeute [%])
1	17 , 1.08 g (3.30 mmol)	21 , 861 mg (1.88 mmol, 57 %)
2	18 , 1.36 g (2.31 mmol)	22 , 1.20 g (1.62 mmol, 70 %)
3	19 , 790 mg (0.91 mmol)	23 , 474 mg (0.46 mmol, 51 %)
4	20 , 830 mg (2.05 mmol)	24 , 240 mg (0.43 mmol, 21 %)

5.11.1 Synthese von Thioessigsäure-S-[4-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-ylethynyl)-phenyl]ester (**21**)^{97a, 127}

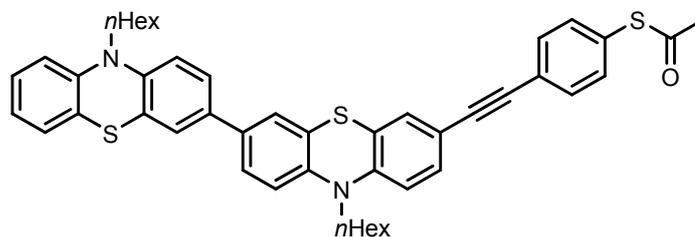
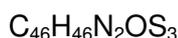
**21**C₂₈H₂₇NOS₂

457.65

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V8**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Tetrahydrofuran = 5:1 bis 1:1) gereinigt. Man erhielt 0.30 g (0.67 mmol, 27 %) eines tief rotbraunen Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.25-1.32 (m, 4 H), 1.46 (dt, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 1.79 (dt, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.2 Hz, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 3.96 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.97 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1 H), 7.04 (dd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 8.1 Hz, 2 H), 7.14 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.29 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.37 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.43-7.46 (m, 2 H), 7.55-7.59 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 30.3 (CH₃), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 89.1 (C_{quat}), 91.3 (C_{quat}), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 117.3 (C_{quat}), 123.8 (CH), 124.6 (C_{quat}), 125.2 (C_{quat}), 125.7 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (C_{quat}), 130.6 (CH), 131.9 (CH), 132.6 (2 CH), 135.3 (2 CH), 145.4 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 193.1 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 457.1 ([M]⁺). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 279 (35200), 305 (29200), 361 (16400). - **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3054 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2853 (m), 2368 (w), 2326 (w), 1705 (m), 1602 (w), 1578 (w), 1457 (s), 1416 (w), 1396 (w), 1375 (w), 1330 (m), 1248 (m), 1190 (w), 1105 (m), 1088 (w), 1040 (w), 1015 (w), 998 (w), 947 (m), 874 (m), 806 (s), 745 (s), 727 (w). - **EA** für C₂₈H₂₇NOS₂ (457.65): ber.: C 73.48, H 5.95, N 3.06; gef.: C 73.28, H 6.10, N 2.84.

5.11.2 Synthese von Thioessigsäure-S-[4-(10,10'-dihexyl-10*H*,10'*H*-[3,3']biphenothiazinyl-7-ylethynyl)-phenyl]ester (**22**)^{97a, 127}

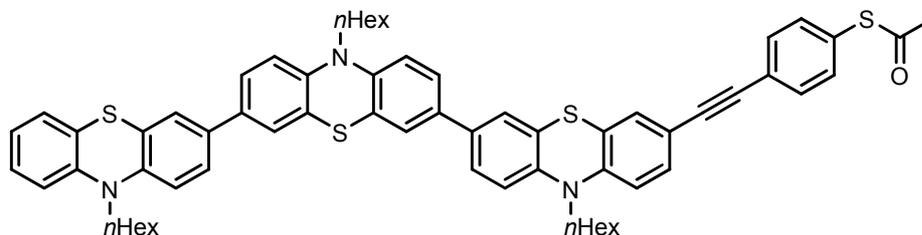
**22**

739.07

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V8**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Tetrahydrofuran = 7:1) gereinigt. Man erhielt 920 mg (1.24 mmol, 54 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-*d*₆, 500 MHz): δ = 0.85 (t, 6 H), 1.22-1.32 (m, 8 H), 1.45 (dt, ³*J* = 7.8 Hz, ³*J* = 6.9 Hz, 4 H), 1.78 (dt, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, 4 H), 2.42 (s, 3 H), 3.88-3.97 (m, 4 H), 6.90-6.95 (m, 1 H), 6.98-7.04 (m, 4 H), 7.14 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.19 (ddd, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.4 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.34-7.38 (m, 3 H), 7.39-7.43 (m, 2 H), 7.43-7.46 (m, 2 H), 7.54-7.59 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-*d*₆, 125 MHz): δ = 14.3 (2 CH₃), 23.3 (2 CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.3 (CH₃), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 48.0 (CH₂), 89.2 (C_{quat}), 91.3 (C_{quat}), 116.4 (CH), 116.6 (CH), 116.8 (CH), 117.0 (CH), 117.3 (C_{quat}), 123.2 (CH), 125.0 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.2 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 125.9 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.3 (C_{quat}), 130.6 (CH), 131.9 (CH), 132.6 (2 CH), 134.6 (C_{quat}), 135.3 (2 CH), 135.4 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 145.3 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}), 193.1 (C_{quat}). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ϵ): 290 (58900), 378 (21700). - **MS** (MALDI) *m/z* (%): 739.1 ([M]⁺). - **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2853 (m), 2367 (w), 2323 (w), 1705 (m), 1578 (w), 1456 (s), 1416 (w), 1396 (w), 1375 (w), 1331 (m), 1248 (m), 1238 (m), 1192 (w), 1152 (w), 1105 (m), 1090 (w), 1062 (w), 1040 (w), 1015 (w), 999 (w), 947 (m), 874 (m), 821 (m), 806 (s), 745 (s), 727 (w), 689 (w), 660 (w), 613 (s). - **EA** für C₄₆H₄₆N₂OS₃ (739.07) ber.: C 74.76, H 6.27, N 3.79; gef.: C 74.63, H 6.29, N 3.75.

5.11.3 Synthese von Thioessigsäure-S-[4-(10,10',10'')-trihexyl-10*H*,10'*H*,10''*H*-[3,3']:[7',3'']terphenothiazinyl-7-ylethynyl)-phenyl]ester (**23**)¹²⁷

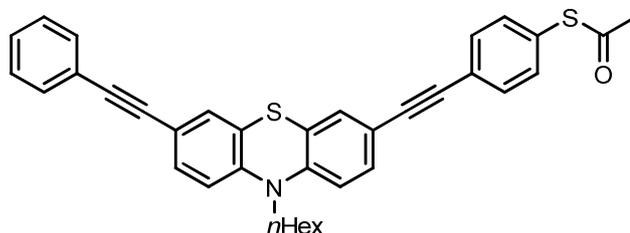
**23**

1020.48

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V8**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Tetrahydrofuran = 10:1) gereinigt. Man erhielt 0.47 g (0.46 mmol, 51 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Tetrahydrofuran = 5:1) = 0.18. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 500 MHz): δ = 0.79-0.89 (m, 9 H), 1.24-1.34 (m, 12 H), 1.42-1.51 (m, 6 H), 1.75-1.85 (m, 6 H), 2.43 (s, 3 H), 3.91-3.99 (m, 6 H), 6.91-6.96 (m, 1 H), 7.00-7.08 (m, 6 H), 7.15 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.17-7.22 (m, 1 H), 7.30 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.36-7.40 (m, 5 H), 7.41-7.47 (m, 6 H), 7.55-7.60 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 125 MHz): δ = 14.3 (2 CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (2 CH₂), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.4 (CH₂), 27.5 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.2 (CH₃), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 47.9 (CH₂), 48.0 (CH₂), 89.2 (C_{quat}), 91.3 (C_{quat}), 116.5 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 116.8 (CH), 117.1 (CH), 117.3 (C_{quat}), 123.3 (CH), 125.0 (C_{quat}), 125.1 (C_{quat}), 125.2 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 125.5 (C_{quat}), 125.5 (CH), 125.5 (CH), 125.6 (CH), 126.0 (C_{quat}), 126.1 (CH), 126.1 (CH), 126.2 (CH), 126.3 (CH), 128.0 (CH), 128.3 (CH), 129.3 (C_{quat}), 130.6 (CH), 132.0 (CH), 132.7 (2 CH), 134.7 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 134.9 (C_{quat}), 135.3 (2 CH), 135.4 (C_{quat}), 144.3 (C_{quat}), 144.9 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 145.2 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}), 146.5 (C_{quat}), 193.1 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 1019.4 ([M]⁺). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 287 (137400), 378 (50800). - **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 3032 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2853 (m), 2367 (w), 2328 (w), 1705 (m), 1603 (w), 1578 (w), 1454 (s), 1416 (w), 1375 (w), 1331 (m), 1294 (w), 1238 (s), 1192 (w), 1150 (w), 1140 (w), 1105 (m), 1090 (w), 1040 (w), 1015 (w), 1001 (w), 947 (m), 874 (m), 804 (s), 745 (s), 729 (w), 691 (w). - **EA** für C₆₄H₆₅N₃OS₄ (1020.48) ber.: C 75.33, H 6.42, N 4.12; gef.: C 75.14, H 6.17, N 3.87.

5.11.4 Synthese von Thioessigsäure-S-(4-((10-hexyl-7-(phenylethynyl)-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)phenyl)ester (24)

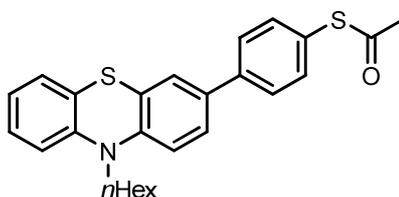
**24**C₃₆H₃₁NOS₂

557.77

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V8**. Das Rohprodukt wurde mittels wiederholter Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 15:1 und *n*-Hexan:Dichlormethan = 6:1) gereinigt. Man erhielt 240 mg (0.43 mmol, 21 %) eines gelben Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) = 0.33. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.26-1.34 (m, 4 H), 1.40-1.49 (m, 2 H), 1.72-1.84 (m, 2 H), 2.43 (s, 3 H), 3.91-4.00 (m, 2 H), 7.02 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.28 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.34-7.47 (m, 7 H), 7.49-7.60 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.0 (CH₂), 27.3 (CH₂), 30.3 (CH₃), 32.1 (CH₂), 48.1 (CH₂), 89.3 (C_{quat}), 89.4 (C_{quat}), 90.1 (C_{quat}), 91.1 (C_{quat}), 116.8 (CH), 116.8 (CH), 117.8 (C_{quat}), 118.3 (C_{quat}), 124.2 (CH), 124.8 (CH), 124.8 (CH), 125.2 (CH), 129.2 (CH), 129.4 (2 CH), 124.8 (CH), 130.6 (CH), 130.7 (CH), 124.8 (CH), 131.9 (CH), 132.1 (CH), 124.8 (CH), 132.2 (2 CH), 132.7 (2 CH), 124.8 (CH), 135.3 (2 CH), 124.8 (CH), 145.6 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}), 193.1 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 557.1 ([M]⁺). - **EA** für C₃₆H₃₁NOS₂ (557.77) ber.: C 77.52, H 5.60, N 2.51, S 11.50 ; gef.: C 77.37, H 5.87, N 2.45, S 11.22.

5.12 Synthese von Thioessigsäure-S-(4-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)phenyl)ester (**26**)

**26**C₂₆H₂₇NOS₂

433.63

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 600 mg (1.37 mmol) 3-(4-Bromphenyl)-10-hexyl-10H-phenothiazin (**25**) in 30 ml abs. THF vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min langsam mit 0.94 mL (1.51 mmol) einer 1.60 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach weiteren 5 min gab man 48.4 mg (1.51 mmol) elementaren Schwefel zu und rührte weitere 15 min lang bei -78 °C. Nach der Zugabe von 0.11 mL (1.51 mmol) Acetylchlorid wurde das Kältebad entfernt und man ließ die Reaktionslösung langsam RT erreichen. Die erhaltene Mischung wurde mit Diethylether verdünnt, auf Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanz wurde anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 20:1) gereinigt. Es wurden 267 mg (0.62 mmol, 45 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 20:1) = 0.35. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.86 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.25-1.35 (m, 4 H), 1.48 (dt, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 1.81 (dt, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 3.98 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.95 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.04 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H), 7.10 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.16 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.21 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.44-7.49 (m, 2 H), 7.46 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.53 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.66-7.72 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.2 (CH₃), 32.2 (CH₂), 47.9 (CH₂), 116.7 (CH), 116.9 (CH), 123.4 (CH), 125.0 (C_{quat}), 126.1 (C_{quat}), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (C_{quat}), 127.8 (2 CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 134.8 (C_{quat}), 135.8 (2 CH), 141.6 (C_{quat}), 145.9 (C_{quat}), 146.1 (C_{quat}), 193.7 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 433.1 ([M]⁺) - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 271 (38500), 350 (10900). - **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3059 (w), 2953 (m), 2924 (m), 2853 (m), 1903 (w), 1703 (s), 1599 (m), 1576 (m), 1508 (w), 1483 (w), 1458 (s), 1443 (s), 1412 (m), 1379 (m), 1333 (m), 1292 (w), 1271 (m), 1250 (s), 1119 (s), 1105 (s), 1094 (s), 1038 (m), 1013 (m), 947 (m), 885 (w), 835 (m), 808 (s), 746 (s),

723 (w), 704 (w), 679 (w), 611 (s). - **EA** für C₂₆H₂₇NOS₂ (433.63) ber.: C 72.02, H 6.28, N 3.23, S 14.79; gef.: C 72.23, H 6.30, N 3.15, S 14.84.

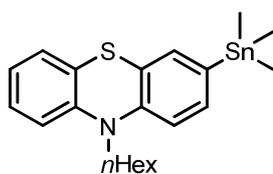
5.13 Allgemeine Synthesevorschrift (V) zur Darstellung von Trimethylstannyl-Phenothiazinen

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurde eine Lösung von 1.00 Äquiv. eines Bromphenothiazins in 5.00 mL (10.0 mL/mmol) abs. THF vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Die so erhaltene Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und innerhalb von 30 min langsam mit 0.42 mL (0.75 mmol, 1.50 Äquiv.) einer 1.86 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Diethylether versetzt. Nach 15 min gab man 149 mg (0.75 mmol, 1.50 Äquiv.) Chlortrimethylstannan in mehreren Portionen innerhalb von 5 min zu und rührte anschließend weitere 60 min lang bei -78 °C. Danach ließ man die Reaktionslösung langsam RT erreichen. Die Lösung wurde mit neutralem Aluminiumoxid versetzt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nun wurde die Substanz säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid gereinigt.

Tabelle 24: Einwaagen und Ausbeuten für die Synthese von Trimethylstannyl-Phenothiazinen

Eintrag	Bromphenothiazin	Produkt (Ausbeute [%])
1	7 , 181 mg (0.50 mmol)	28 , 152 mg (0.34 mmol; 68 %)
2	25 , 219 mg (0.50 mmol)	29 , 153 mg (0.29 mmol; 59 %)
3	30 , 232 mg (0.50 mmol)	31 , 166 mg (0.30 mmol; 61 %)

5.13.1 Synthese von 10-Hexyl-3-(trimethylstannyl)-10H-phenothiazin (**28**)



28

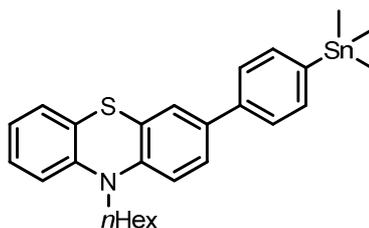
C₂₁H₂₉NSSn

446.24

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V9**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether:Triethylamin = 200:0:1 bis 200:10:1) gereinigt. Man erhielt 152 mg (0.34 mmol; 68 %) eines farblosen Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.26 (s, 9 H), 0.86 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.23-1.33 (m, 4 H), 1.39-1.51 (m, 2 H), 1.71-1.83 (m, 2 H), 3.91 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.88-7.01 (m, 3 H), 7.10-7.21 (m, 2 H), 7.23 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.30 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = -9.6 (3 CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.6 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.6 (CH₂), 116.5 (CH), 116.5 (CH), 132.2 (CH), 125.4 (C_{quat}), 125.6 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 134.9 (CH), 135.4 (C_{quat}), 135.6 (CH), 146.2 (C_{quat}), 146.7 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 446.9 ([M]⁺). - **ESI-HRMS** für C₂₁H₃₀NSSn ber.: *m/z* = 448.1121; gef.: 448.1106.

5.13.2 Synthese von 10-Hexyl-3-(4-(trimethylstannyl)phenyl)-10*H*-phenothiazin (**29**)



29

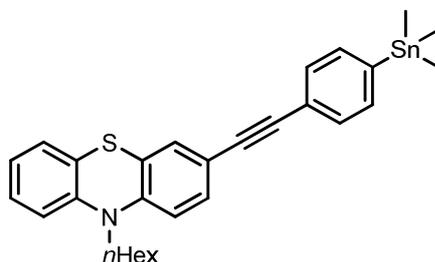
C₂₇H₃₃NSSn

522.33

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V9**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether = 50:1) gereinigt. Man erhielt 153 mg (0.29 mmol; 59 %) eines hellgelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.30 (s, 9 H), 0.86 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.25-1.35 (m, 4 H), 1.42-1.54 (m, 2 H), 1.75-1.81 (m, 2 H), 3.97 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.91-6.98 (m, 1 H), 7.04 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.13-7.23 (m, 2 H), 7.42 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1 H), 7.48 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.2 Hz, 1 H), 7.54-7.66 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = -9.7 (3 CH₃), 14.3 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 116.6 (CH), 116.9 (CH), 123.3 (CH), 125.1 (C_{quat}), 126.0 (C_{quat}), 126.0 (2 CH), 126.7 (CH), 126.7 (CH), 128.0 (CH), 128.4 (CH), 136.1 (C_{quat}), 137.2 (2 CH), 140.5 (C_{quat}), 141.4 (C_{quat}), 145.6 (C_{quat}), 146.0 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 523.1 ([M]⁺). - **ESI-HRMS** für C₂₇H₃₃NSSn ber.: *m/z* = 523.1356; gef.: 523.1354.

5.13.3 Synthese von 10-Hexyl-3-((4-(trimethylstannyl)phenyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin (**31**)

**31**C₂₉H₃₃NSSn

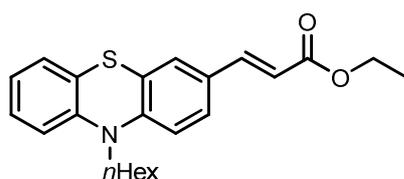
546.35

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift **V9**. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether = 50:1) gereinigt. Man erhielt 166 mg (0.30 mmol; 61 %) eines gelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.30 (s, 9 H), 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.34 (m, 4 H), 1.41-1.51 (m, 2 H), 1.72-1.85 (m, 2 H), 3.96 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.96 (td, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.00-7.06 (m, 2 H), 7.12-7.24 (m, 2 H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.35 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.44-7.48 (m, 2 H), 7.51-7.57 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = -9.7 (3 CH₃), 14.2 (CH₃), 23.2 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 47.9 (CH₂), 89.7 (C_{quat}), 90.1 (C_{quat}), 116.5 (CH), 116.9 (CH), 117.8 (C_{quat}), 123.7 (CH), 123.9 (C_{quat}), 124.7 (C_{quat}), 125.7 (C_{quat}), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 130.5 (CH), 131.4 (2 CH), 131.7 (CH), 136.7 (2 CH), 144.2 (C_{quat}), 145.5 (C_{quat}), 146.5 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 547.2 ([M]⁺). - **ESI-HRMS** für C₂₉H₃₃NSSn ber.: *m/z* = 547.1356; gef.: 547.1357.

5.14 Synthese einer Phenothiazin-[C₆₀]Fulleren-Diade

5.14.1 Synthese von Ethyl 3-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylat (**37**)

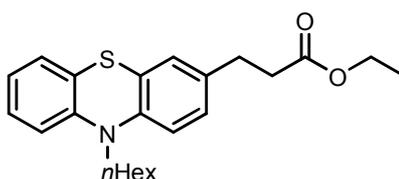
**37**C₂₃H₂₇NO₂S

381.53

In einem mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 2.56 g (6.27 mmol) 10-Hexyl-3-iod-10*H*-phenothiazin (**1cc**) vorgelegt und in 12.5 mL DMF gelöst. Die gelbbraune Lösung wurde 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 627 mg (6.27 mmol) Acrylsäureethylester, 28.0 mg (2.00 mol%) Palladium(II)-acetat, 1.32 g (15.7 mmol) Natriumhydrogencarbonat sowie 1.74 g (6.27 mmol) Tetra(*n*-butyl)ammoniumchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang bei RT gerührt. Die erhaltene Lösung wurde auf Wasser gegeben und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 50:1) erhielt man 2.27 g (5.96 mmol; 95 %) eines gelben, fluoreszenten Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) = 0.42. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.80-0.89 (m, 3 H), 1.21-1.35 (m, 7 H), 1.39-1.52 (m, 2 H), 1.72-1.85 (m, 2 H), 3.97 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.19 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.40 (d, ³J = 15.9 Hz, 1 H), 6.96 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H), 7.00-7.06 (m, 2 H), 7.14 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.20 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H), 7.42-7.51 (m, 2 H), 7.55 (d, ³J = 16.0 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 14.7 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.5 (CH₂), 32.1 (CH₂), 48.9 (CH₂), 60.6 (CH₂), 116.5 (CH), 116.9 (CH), 117.0 (CH), 123.8 (CH), 124.6 (C_{quat}), 125.8 (C_{quat}), 127.3 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 129.8 (C_{quat}), 144.0 (CH), 145.3 (C_{quat}), 148.0 (C_{quat}), 167.2 (C_{quat}). - **MS** (ESI⁺) *m/z*: 381.2 ([M]⁺). - **EA** für C₂₃H₂₇NO₂S (381.53) ber.: C 72.40, H 7.13, N 3.67, S 8.40 ; gef.: C 72.64, H 6.87, N 3.66, S 8.49.

5.14.2 Synthese von Ethyl 3-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat (**38**)



38

C₂₃H₂₉NO₂S

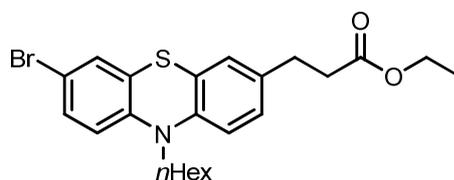
383.55

In einem mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 2.27 g (5.96 mmol) Ethyl 3-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)acrylat **37** vorgelegt und in 25.0 mL einer Mischung aus Methanol und THF (7:3 v/v) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde 10 min. lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 869 mg (4.41 mmol) Kupfer(I)-chlorid zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 2.12 g

(59.6 mmol) Natriumborhydrid langsam innerhalb von 1 h portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h lang gerührt und langsam auf RT erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde auf Wasser gegeben und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Produktgemisch an Celite adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 100:1) erhielt man 2.10 g (5.48 mmol; 92 %) eines farblosen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 50:1) = 0.32. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.18 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.33 (m, 4 H), 1.38-1.51 (m, 2 H), 1.70-1.83 (m, 2 H), 2.56 (t, ³J = 7.3 Hz, 2 H), 2.81 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 3.90 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.06 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.88-6.94 (m, 2 H), 6.97-7.08 (m, 3 H), 7.01-7.21 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 14.5 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.2 (CH₂), 27.5 (CH₂), 30.5 (CH₂), 32.2 (CH₂), 36.3 (CH₂), 47.7 (CH₂), 60.6 (CH₂), 116.5 (2 CH), 123.0 (CH), 125.4 (C_{quat}), 125.4 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.2 (CH), 136.0 (C_{quat}), 144.4 (C_{quat}), 146.4 (C_{quat}), 172.9 (C_{quat}). - **MS** (ESI⁺) *m/z*: 383.2 ([M]⁺). - **EA** für C₂₃H₂₉NO₂S (383.55) ber.: C 72.02, H 7.62, N 3.65, S 8.36 ; gef.: C 72.02, H 7.46, N 3.56, S 8.35.

5.14.3 Synthese von Ethyl 3-(7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat (**39**)



39

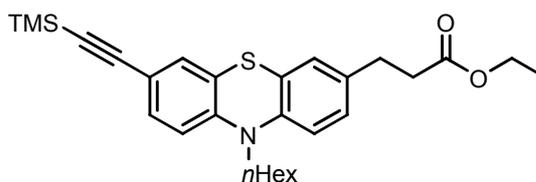
C₂₃H₂₈BrNO₂S

462.44

Eine Lösung von 2.10 g (5.48 mmol) Ethyl 3-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat **37** wurde in 22 mL Chloroform vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Nachdem das Reaktionsgefäß abgedunkelt worden war wurden portionsweise 1.27 g (7.12 mmol) *N*-Bromsuccinimid innerhalb von ca. 20 min zugegeben. Anschließend wurde die so erhaltene Mischung weitere 2 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit 50 mL Wasser verdünnt, mit Natriumsulfatlösung versetzt und 3 Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, mit Celite versetzt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 100:1 bis 50:1) erhielt man 2.46 g (5.32 mmol, 97 %) eines hellgelben Harzes.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 600 MHz): δ = 0.84 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.18 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.24-1.32 (m, 4 H), 1.39-1.47 (m, 2 H), 1.71-1.80 (m, 2 H), 2.57 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 2.82 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 3.88 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.06 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H), 6.90-6.94 (m, 2 H), 7.02 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.07 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.25 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H), 7.29 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 150 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 14.5 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 30.4 (CH₂), 32.1 (CH₂), 36.2 (CH₂), 47.8 (CH₂), 60.6 (CH₂), 114.5 (C_{quat}), 116.4 (CH), 116.7 (CH), 117.9 (CH), 125.4 (C_{quat}), 128.0 (CH), 128.5 (CH), 129.9 (CH), 130.8 (CH), 136.5 (C_{quat}), 144.0 (C_{quat}), 145.8 (C_{quat}), 172.8 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) *m/z*: 461.1 ([M]⁺). - **EA** für C₂₃H₂₈BrNO₂S (462.44) ber.: C 59.74, H 6.10, N 3.03, S 6.93 ; gef.: C 59.57, H 6.05, N 2.94, S 7.17.

5.14.4 Synthese von Ethyl 3-(10-hexyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat (**40**)



40

C₂₈H₃₇NO₂SSi

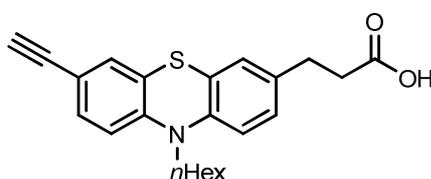
479.75

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 2.46 g (5.32 mmol) Ethyl 3-(7-brom-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat **39** in 12.0 mL THF (dest.) vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Stickstoffgegenstrom mit 154 mg (4.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II), 42.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid und 57.0 mg (4.00 mol%) Triphenylphosphan versetzt. Nach der Zugabe von 0.90 mL (8.22 mmol) Trimethylsilylacetylen und 4.00 mL Piperidin wurde im verschlossenen *Schlenk*-Rohr 16 h lang bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether verdünnt und auf Wasser gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch zwei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 50:1) erhielt man 2.51 g (5.23 mmol, 98 %) eines hellgelben, fluoreszenten Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 100:1) = 0.12. - **¹H-NMR** (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.18 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.23-1.33 (m, 4 H), 1.38-1.50 (m, 2 H), 1.76 (dt, ³J = 7.9 Hz, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 2.57 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H), 2.82 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 3.91 (t,

$^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 4.07 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.91-6.97 (m, 2 H), 7.01 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.07 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.16 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.25 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 75 MHz): $\delta = 0.1$ (3 CH_3), 14.2 (CH_3), 14.5 (CH_3), 23.3 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 30.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 36.2 (CH_2), 47.9 (CH_2), 60.6 (CH_2), 93.9 (C_{quat}), 105.5 (C_{quat}), 116.2 (CH), 116.7 (CH), 117.5 (C_{quat}), 124.5 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.7 (CH), 132.0 (CH), 136.6 (C_{quat}), 143.6 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 172.8 (C_{quat}).

5.14.5 Synthese von 3-(7-Ethynyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propansäure (41)



41

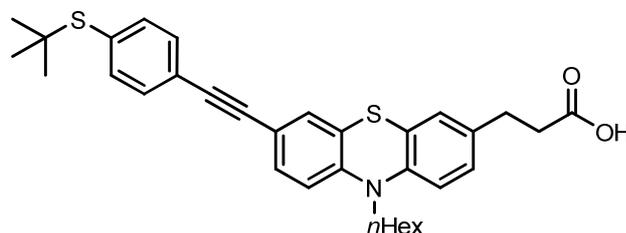
$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$

379.52

Eine Lösung von 2.51 g (5.23 mmol) Ethyl 3-(10-hexyl-7-((trimethylsilyl)ethynyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)propanoat (**40**) wurde in 20.0 mL THF (dest.) vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 625 mg (15.7 mmol) Natriumhydroxid zugegeben und die so erhaltene Mischung 16 h lang bei RT gerührt. Die Lösung wurde mit 50.0 mL Wasser verdünnt, mit Essigsäure sauer gestellt und 3 Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, mit Celite versetzt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 3:1 + 1 % Essigsäure) erhielt man 1.51 g (3.97 mmol, 76 %) eines gelbbraunen Harzes.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 3:1 + 1 % Essigsäure) = 0.36. - $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 500 MHz): $\delta = 0.84$ (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.23-1.31 (m, 4 H), 1.38-1.48 (m, 2 H), 1.75 (dt, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.58 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H), 2.82 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H), 3.57 (s, 1 H), 3.89 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.90-6.97 (m, 2 H), 7.03 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.08 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H), 7.28 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 125 MHz): $\delta = 14.2$ (CH_3), 23.2 (CH_2), 27.1 (CH_2), 27.4 (CH_2), 30.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 35.8 (CH_2), 47.8 (CH_2), 78.7 (C_{quat}), 83.6 (C_{quat}), 116.2 (CH), 116.6 (CH), 116.7 (CH), 124.4 (C_{quat}), 125.3 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.4 (CH), 130.9 (CH), 132.1 (CH), 136.8 (C_{quat}), 143.5 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 174.0 (C_{quat}). - **MS** (MALDI) m/z : 461.0 ($[\text{M}]^+$).

5.14.6 Synthese von 3-(7-((4-(*tert*-Butylthio)phenyl)ethinyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propansäure (**43**)

**43**C₃₃H₃₇NO₂S₂

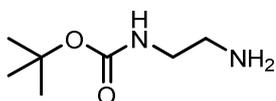
543.78

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten *Schlenk*-Rohr wurden 1.51 g (3.97 mmol) 3-(7-Ethinyl-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)propansäure **41** in 8.00 mL THF (dest.) vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden im Stickstoffgegenstrom 1.50 g (4.80 mmol) *tert*-Butyl(4-iodphenyl)sulfan (**1dd**), 112 mg (4.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II), 32.0 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid und 44.0 mg (4.00 mol%) Triphenylphosphan zugegeben. Nach dem Hinzufügen von 4.00 mL Piperidin wurde die Reaktionsmischung 3 h lang bei 80 °C gerührt. Die Mischung wurde mit Diethylether verdünnt, auf Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Substanz säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 9:1) gereinigt. Man erhielt 1.42 g (2.62 mmol, 66 %) eines gelben, fluoreszenten Harzes, welches nach längerer Lagerung kristallisierte.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ = 0.86 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 1.22-1.34 (m, 13 H), 1.38-1.51 (m, 2 H), 1.70-1.83 (m, 2 H), 2.59 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H), 2.83 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H), 3.93 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 6.95 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H), 7.01 (d, ³J = 8.5 Hz, 1 H), 7.05 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.10 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.27 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H), 7.35 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 7.48-7.57 (m, 4 H). - **¹³C-NMR** (Aceton-d₆, 75 MHz): δ = 14.2 (CH₃), 23.3 (CH₂), 27.1 (CH₂), 27.4 (CH₂), 30.4 (CH₂), 31.2 (3 CH₃), 32.1 (CH₂), 35.8 (CH₂), 46.7 (C_{quat}), 47.9 (CH₂), 89.2 (C_{quat}), 91.2 (C_{quat}), 116.3 (CH), 116.7 (CH), 117.2 (C_{quat}), 124.4 (C_{quat}), 124.7 (C_{quat}), 125.5 (C_{quat}), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 130.5 (CH), 131.8 (CH), 132.1 (2 CH), 134.0 (C_{quat}), 136.8 (C_{quat}), 138.1 (2 CH), 143.5 (C_{quat}), 146.8 (C_{quat}), 173.9 (C_{quat}). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 245 (47600), 278 (73300), 305 (59400), 360 (33600). - **IR** $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3028 (w), 2951 (m), 2926 (m), 2864 (m), 2852 (m), 2357 (w), 1705 (s), 1582 (w), 1504 (m), 1483 (s), 1468 (s), 1456 (m), 1435 (w), 1396 (w), 1364 (w), 1341 (m), 1317 (w), 1288 (w),

1254 (s), 1242 (s), 1225 (s), 1196 (m), 1161 (s), 1150 (s) 1123 (w), 1101 (m), 1072 (w), 1042 (w), 1016 (m), 934 (m), 887 (s), 829 (s), 772 (w), 723 (m). - **EA** für C₃₃H₃₇NO₂S₂ (543.78) ber.: C 72.89, H 6.86, N 2.58, S 11.79; gef.: C 72.64, H 6.92, N 2.37, S 11.49.

5.14.7 Synthese von *tert*-Butyl 2-aminoethylcarbammat (**44**)¹⁴⁰

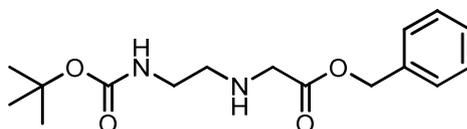
**44**C₇H₁₆N₂O₂

160.21

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten 1 L-Rundkolben wurden 60.0 g (1.00 mol) Ethylendiamin vorgelegt und in 500 mL Chloroform gelöst. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 21.8 g (0.10 mol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 300 mL Chloroform gelöst und langsam innerhalb von 1 h zu der Ethylendiaminlösung getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch weitere 16 h lang gerührt, wobei man die Reaktionsmischung langsam RT erreichen ließ. Die Mischung wurde auf Wasser gegeben und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 11.6 g (73.0 mmol, 73 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.31 (s, br, 2 H), 1.43 (s, 9 H), 2.78 (t, ³J = 5.9 Hz, 2 H), 3.15 (q, ³J = 5.9 Hz, 2 H), 4.19 (s, br, 1 H).

5.14.8 Synthese von Benzyl 2-(2-(*tert*-butoxycarbonylamino)ethyl-amino)acetat (**45**)¹³⁹

**45**C₁₆H₂₄N₂O₄

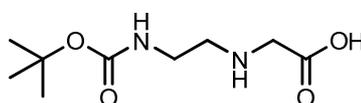
308.37

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten 250 mL-Rundkolben wurden 11.6 g (73.0 mmol) *tert*-Butyl 2-aminoethylcarbammat (**44**) vorgelegt und in 75.0 mL 1,4-Dioxan gelöst. Anschließend wurden 6.20 g (29.0 mol) Bromoessigsäurebenzylester in 50.0 mL 1,4-Dioxan gelöst und langsam zu der ersten Lösung getropft. Zur Vervollständigung der

Reaktion wurde noch weitere 16 h lang bei RT gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde mit Celite versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (*n*-Hexan:Ethylacetat = 2:1 bis 1:1) erhielt man 6.00 g (19.5 mmol, 67 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.43 (s, 9 H), 1.73 (s, br, 1 H), 2.73 (t, ³J = 5.7 Hz, 2 H), 3.14-3.23 (m, 2 H), 3.44 (s, 2 H), 5.03 (s, br, 1 H), 5.16 (s, 2 H), 7.30-7.39 (m, 5 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 28.3, 49.7, 50.4, 66.6, 68.0, 79.1, 128.3, 128.3, 128.5, 135.4, 156.0, 172.3.

5.14.9 Synthese von 2-(2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)ethylamino)essigsäure (**46**)¹³⁹



46

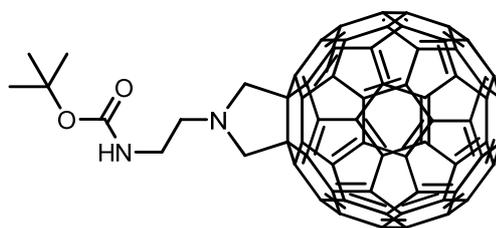
C₉H₁₈N₂O₄

218.25

In einem dickwandigen Glas-Druckgefäß wurden 6.00 g (19.5 mmol) Benzyl 2-(2-(*tert*-butoxycarbonylamino)ethylamino)acetat (**45**) vorgelegt und in 150 mL Methanol gelöst. Nach Zugabe von 500 mg Pd/C (5 % Pd, 45 % C, 50 % H₂O w/w/w) wurde das Gefäß 5 Mal mit Wasserstoff sekuriert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 48 h lang bei 2 atm Wasserstoffdruck und RT geschwenkt. Anschließend wurde die Mischung mit einem Gemisch aus THF und Methanol über Celite filtriert und anschließend die Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde unter Diethylether verrieben und anschließend getrocknet. Man erhielt 3.37 g (15.4 mmol, 79 %) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (D₂O, 300 MHz): δ = 1.46 (s, 9 H), 3.20 (t, ³J = 5.8 Hz, 2 H), 3.45 (t, ³J = 5.8 Hz, 2 H), 3.64 (s, 2 H). - **¹³C-NMR** (D₂O, 125 MHz): δ = 27.6 (3 CH₃), 36.7 (CH₂), 47.3 (CH₂), 49.3 (CH₂), 81.5 (C_{quat}), 158.2 (C_{quat}), 171.0 (C_{quat}).

5.14.10 Synthese von *tert*-Butyl 2-(pyrrolidino- [60]fulleren)ethylcarbammat (**47**)¹³⁹

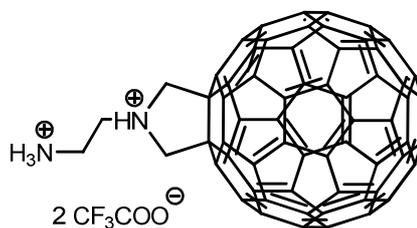
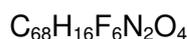
**47**C₆₉H₁₈N₂O₂

906.89

In einem 500 mL Rundkolben wurden 180 mg (0.25 mmol) [C₆₀]Fulleren, 44.0 mg (0.20 mmol) 2-(2-(*tert*-Butoxycarbonylamino)ethylamino)essigsäure (**46**) sowie 15.0 mg (0.50 mmol) Paraformaldehyd vorgelegt und in 250 mL Toluol gelöst. Die so erhaltene Lösung wurde 5 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt war wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an Celite adsorbiert. Nach säulenchromatografischer Reinigung an Kieselgel (Toluol:Ethylacetat = 5:0 bis 5:1) wurden 31.0 mg (34 μmol, 17 %) eines dunkelbraunen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.52 (s, 9 H), 3.26 (t, ³J = 6.1 Hz, 2 H), 3.70 (dt, ³J = 6.0 Hz, ³J = 5.5 Hz, 2 H), 4.47 (s, 4 H), 5.28 (s, br, 1 H). - ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 28.7 (3 CH₃), 54.3 (CH₂), 66.1 (CH₂), 67.9 (2 CH₂), 70.8 (4 C_{quat}), 136.4 (4 C_{quat}), 138.0 (2 C_{quat}), 140.3 (4 C_{quat}), 142.1 (4 C_{quat}), 142.2 (4 C_{quat}), 142.4 (4 C_{quat}), 142.8 (4 C_{quat}), 143.3 (2 C_{quat}), 144.7 (4 C_{quat}), 145.5 (4 C_{quat}), 145.6 (4 C_{quat}), 145.8 (2 C_{quat}), 146.2 (4 C_{quat}), 146.2 (4 C_{quat}), 146.4 (4 C_{quat}), 147.5 (2 C_{quat}), 154.9 (C_{quat}). - MS (MALDI) m/z: 907.1 ([M]⁺), 851.1([M-C₄H₉]⁺).

5.14.11 1-(2-Ammonioethyl)-pyrrolidinium-[60]fulleren (Bis)Trifluoracetat (**48**)¹³⁹

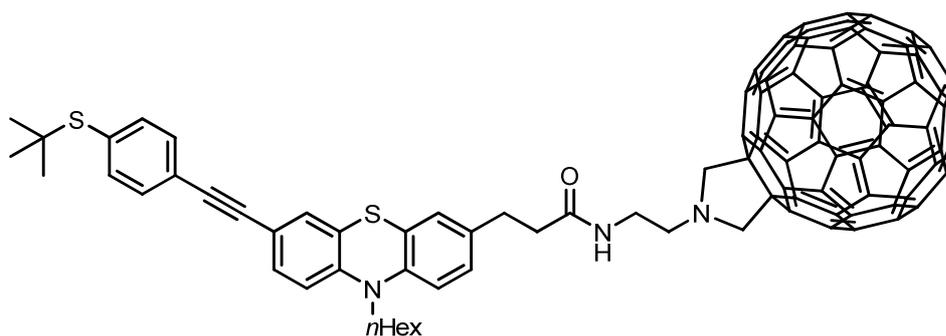
**48**

1038.86

Eine Lösung von 31.0 mg (34.0 μmol) *tert*-Butyl 2-(pyrrolidino-[60]fulleren)ethylcarbammat (**47**) in 250 mL Toluol und 10 mL Trifluoressigsäure wurde 3 h lang bei RT gerührt. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene dunkelbraune Rückstand mit etwa 50 mL Toluol gewaschen. Man erhielt 35 mg (34.0 μmol , 99 %) eines hellbraunen, kristallinen Feststoffs.

MS (MALDI) m/z : 808.1 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{F}_6\text{O}_4]^+$)

5.14.12 3-(7-((4-(*tert*-butylthio)phenyl)ethynyl)-10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-*N*-(2-(pyrrolidin-1-yl-[60]fulleren)ethyl)propanamid (**49**)

**49**

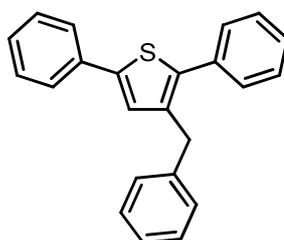
1332.54

183 mg (0.18 mmol) 1-(2-Ammonioethyl)-pyrrolidinium-[60]fulleren (Bis)Trifluoracetat (**48**) wurden in 9.00 mL Dichlorethan vorgelegt und 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 396 mg (0.40 mmol) Triethylamin zugegeben. Die erhaltene,

tiefbraune Suspension wurde mit 1.02 g (0.96 mmol) einer T3P-Lösung (50 % (w) in DCE) und 102 mg (143 μmol) der Phenothiazin-Carbonsäure **43** versetzt. Das Gemisch wurde 3 h lang bei 110°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Dichlormethan verdünnt und mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die wäss. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt an Celite adsorbiert. Nach säulenchromatografischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Ethylacetat = 1:0 bis 5:1) wurden 64.0 mg (34 μmol , 22 %) eines noch verunreinigten, dunkelbraunen Feststoffes erhalten. Nach wiederholter Säulenchromatografie an Kieselgel (Toluol:Ethylacetat = 1:0 bis 20:1) konnten 11.0 mg der gewünschten reinen Verbindung sowie weitere 12 mg eines Gemisches mit dem freien Thiol erhalten werden.

MS (MALDI) m/z : 1332.3 ($[\text{M}^+]$) - **UV/Vis** (CH_2Cl_2), λ_{max} [nm] (ϵ): 246 (42700), 255 (43500), 300 (21500), 335 (22800), 360 (19900), 430 (7600).

5.15 Synthese von 3-Benzyl-2,5-diphenylthiophen (**12**)⁷⁷



12

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{S}$

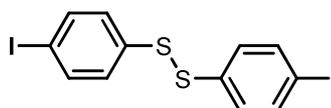
326.45

In einem 80 mL Mikrowellengefäß wurden 408 mg (2.00 mmol) Iodbenzol, 15.2 mg (4.00 mol%) Kupfer(I)-iodid sowie 28.0 mg (2.00 mol%) Dichlorobis(triphenylphosphan)palladium(II) vorgelegt und in 10.0 mL DMF gelöst. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen und die Mischung 10 min lang mit Stickstoff entgast. Anschließend wurden 378 mg (3.00 mmol, $w = 0.78$) Trimethylsilylacetylen und 0.55 mL (4.00 mmol) Triethylamin mittels einer Spritze durch das Septum zugegeben. Nun wurde im verschlossenen Gefäß 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes wurden 174 mg (3.00 mmol) Kaliumfluorid und 5.00 mL Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 h lang bei Raumtemperatur an der Raumluft gerührt. Anschließend wurden 124 mg (1.00 mmol) Benzylthiol, 224 mg (2.00 mmol) Kaliumhydroxid und 15.0 mL Ethanol zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei 80 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Die Lösungsmittel wurden anschließend unter

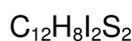
vermindertem Druck entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 15.0 mL DMSO gelöst und 40 min lang bei 80 °C im Mikrowellenreaktor gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Celite versetzt, das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 140 mg (0.43 mmol, 43 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

R_f (*n*-Hexan) = 0.45. - **Smp.** = 95 °C. - **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 4.06 (s, 2 H), 7.09 (s, 1 H), 7.17-7.45 (m, 11 H), 7.46-7.52 (m, 2 H), 7.54-7.61 (m, 2 H). - **¹³C-NMR** (CDCl₃, 125 MHz): δ = 34.8 (CH₂), 125.6 (2 CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.6 (2 CH), 128.6 (2 CH), 128.7 (2 CH), 128.9 (2 CH), 129.2 (2 CH), 134.2 (C_{quat}), 134.3 (C_{quat}), 137.0 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 140.9 (C_{quat}), 142.4 (C_{quat}). - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 327 (26), 326 (100), 325 (13), 250 (14), 249 (69), 247 (20), 215 (23), 124 (14), 121 (24), 115 (10), 108 (12), 91 (13), 77 (13). - **UV/Vis** (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (ε): 313 (46700). - **EA** für C₂₃H₁₈S (326.45) ber.: C 84.62, H 5.56; gef.: C 84.47, H 5.75.

5.16 Synthese von 1,2-Bis(4-iodphenyl)disulfan (27)



27

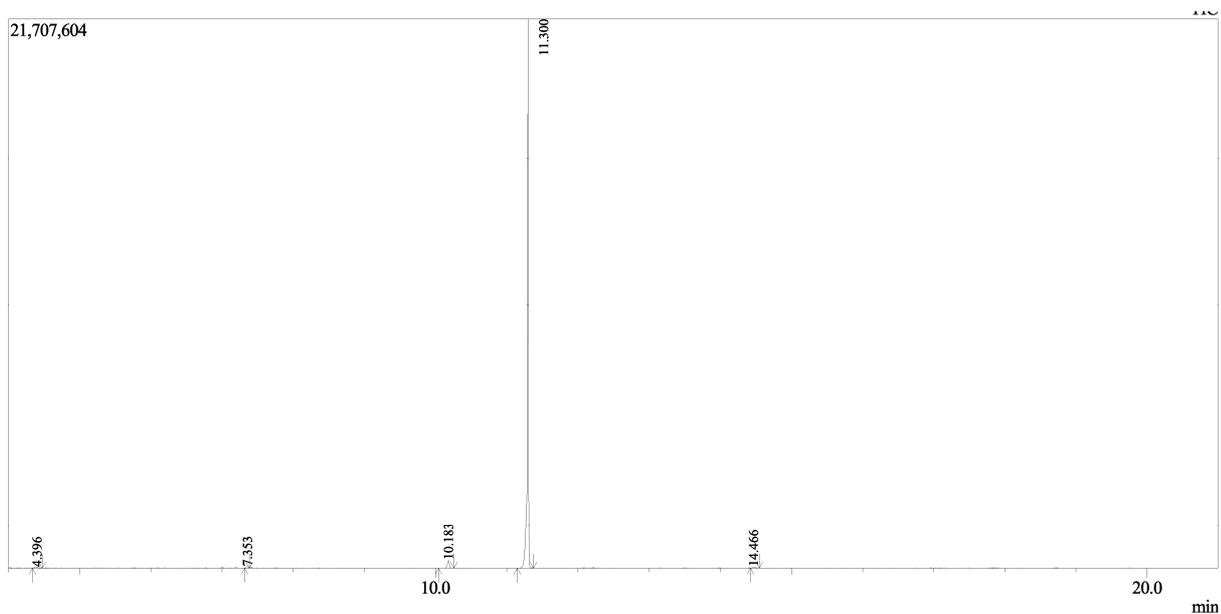


470.13

In einem 50 ml Rundkolben wurden 139 mg (0.50 mmol) 4-Iod-1-thioacetylbenzol in 10 ml Aceton vorgelegt und mit 0.1 mL (1.6 mmol) einer 16 M Ammoniaklösung versetzt. Die erhaltene Lösung wurde 16 h lang bei Raumtemperatur an der Raumluft gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan verdünnt und dreimal mit Wasser extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Celite versetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) gereinigt. Man erhielt 65 mg (138 μmol; 55 %) eines farblosen Feststoffs.

R_f (*n*-Hexan:Aceton = 10:1) = 0.39. - **Smp.** = 126 °C. - **MS** (EI⁺) *m/z* (%): 471 ([M]⁺, 13), 470 ([M]⁺, 85), 343 (16), 236 (28), 235 (75), 109 (33), 108 (100), 82 (22), 69 (30), 63 (18), 58 (11), 50 (12).

6 Anhang



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%
1	4.396	120272	0.61	27345	0.12
2	7.353	110591	0.56	61583	0.28
3	10.183	579185	2.94	311435	1.41
4	11.300	18762700	95.20	21701129	97.96
5	14.466	136356	0.69	51578	0.23
		19709104	100.00	22153070	100.00

Peak#4 R.Time:11.300(Scan#:877)

MassPeaks:14

SIF\$(PeakNo=PeakNo)RawMode:Averaged 11.292-11.308(876-878)

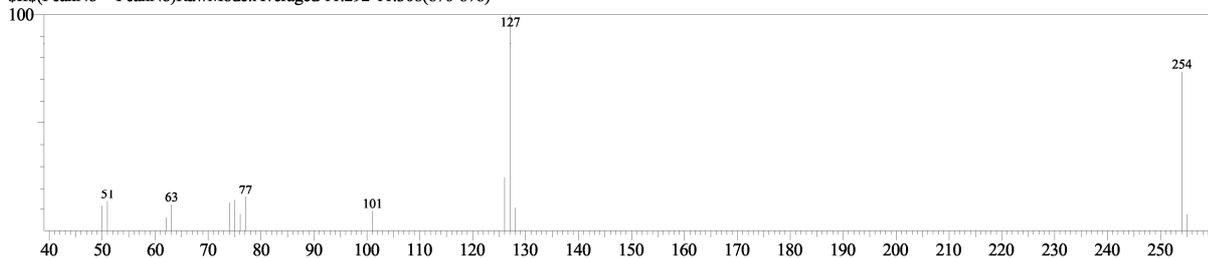
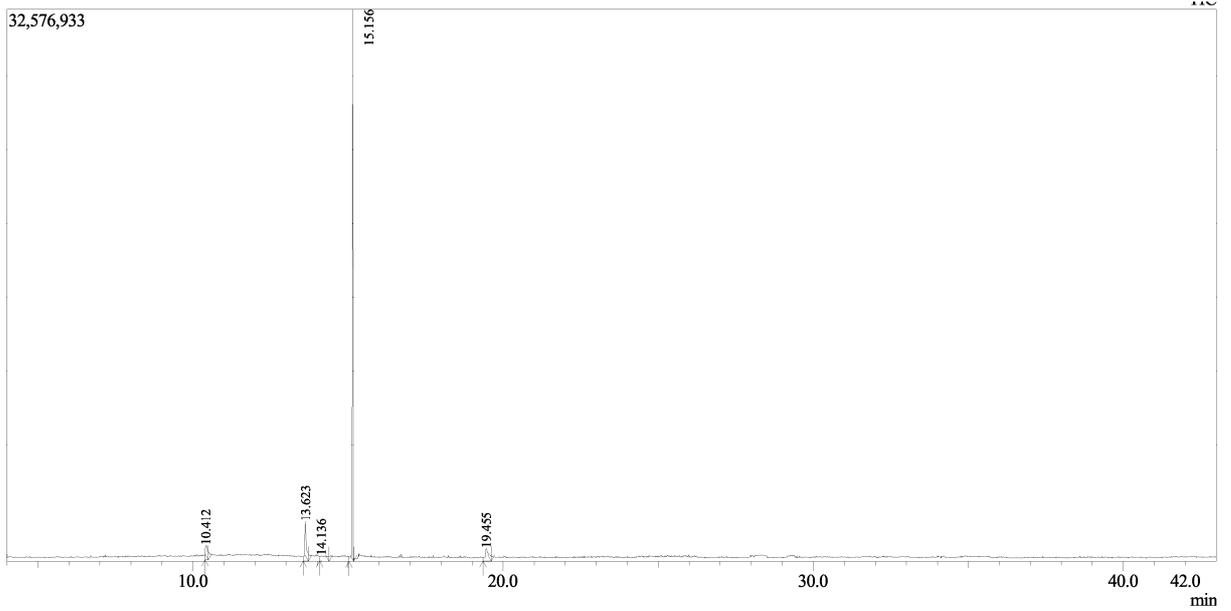


Abbildung 104: GC/MS-Daten der Verbindung **1w**.



Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%
1	10.412	4440839	6.98	842735	2.28
2	13.623	8117178	12.76	2309874	6.26
3	14.136	5067478	7.96	306754	0.83
4	15.156	39729610	62.44	32736661	88.65
5	19.455	6276902	9.86	731933	1.98
		63632007	100.00	36927957	100.00

Peak#:4 R.Time:15.156(Scan#:1340)

MassPeaks:12

\$fS(PeakNo=PeakNo)RawMode:Averaged 15.150-15.167(1339-1341)

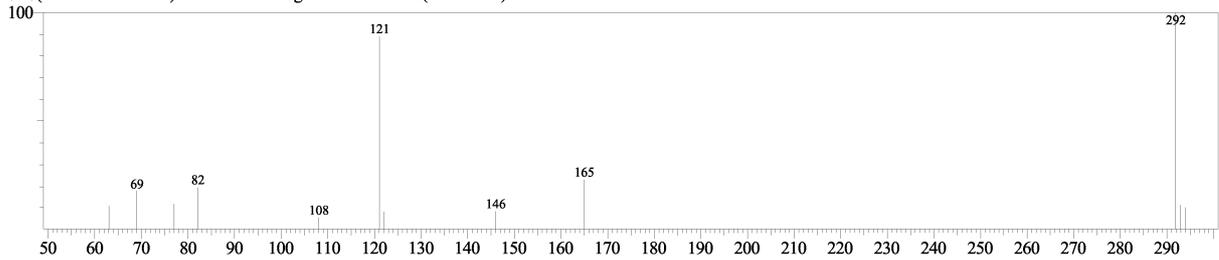


Abbildung 105: GC/MS-Daten der Verbindung **1z**.

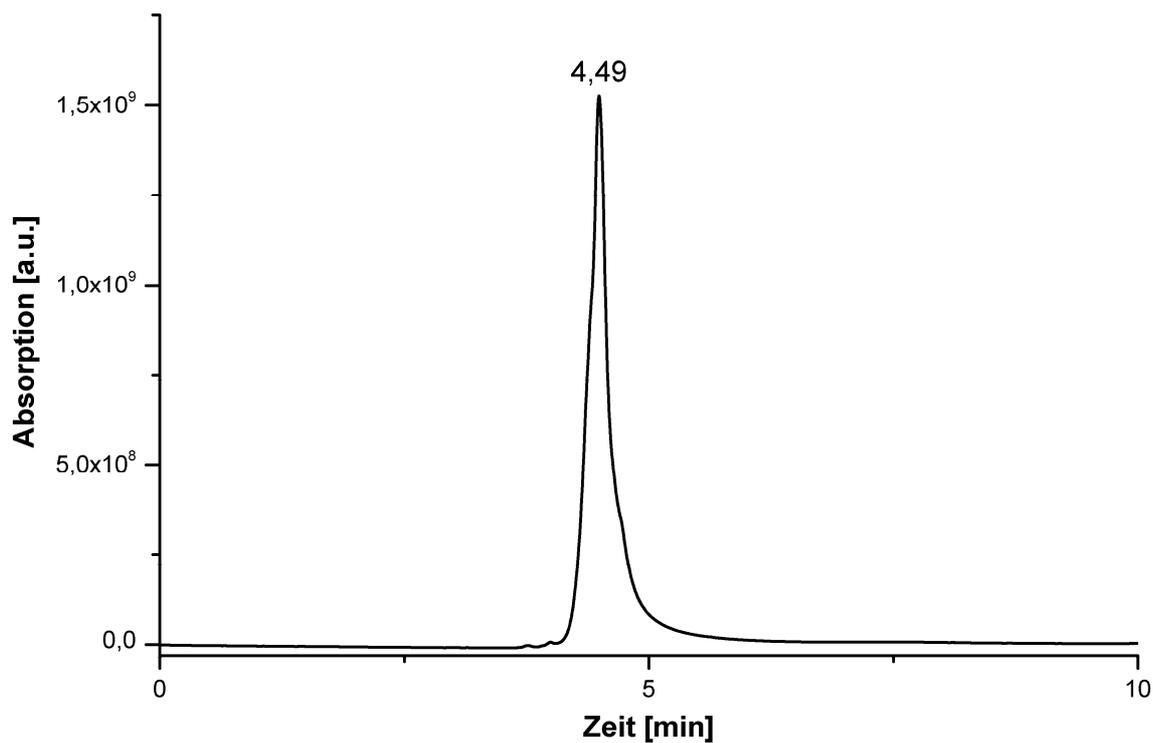


Abbildung 106: HPL-Chromatogramm der Verbindung **5u** (Eluent: *n*-Hexan, 1.5 mL/min, UV-Detektion bei 254 nm).

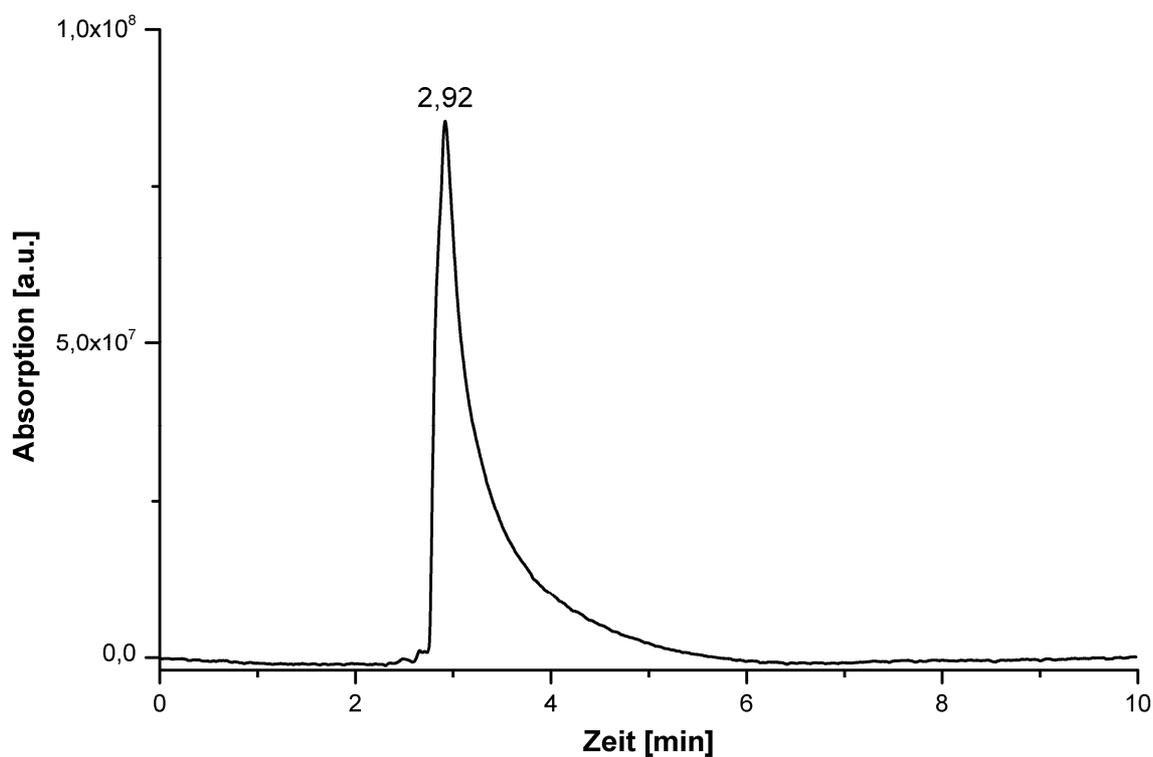
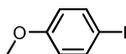
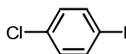
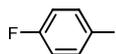
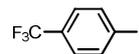
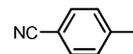
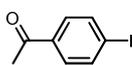
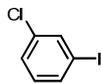
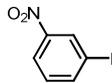
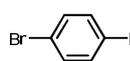
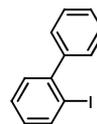
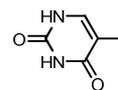
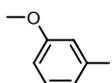
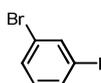
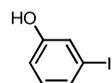
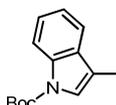
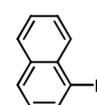
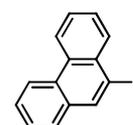
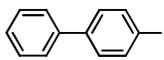
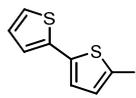
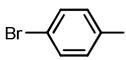
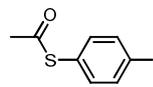
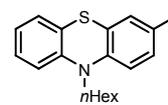
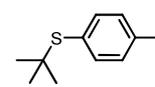
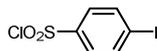
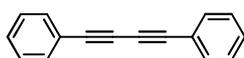
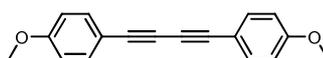
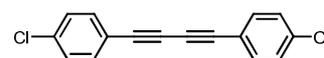
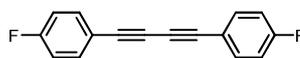
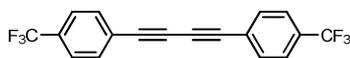
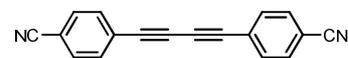
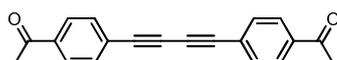
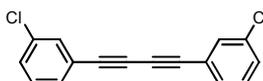
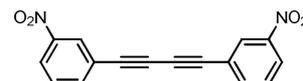
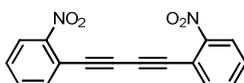
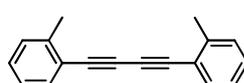
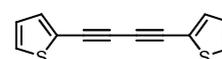
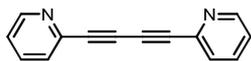
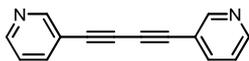
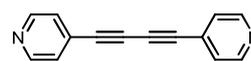
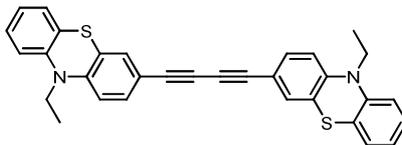
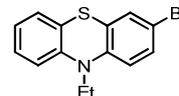
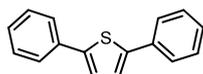
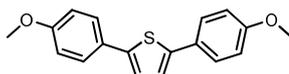
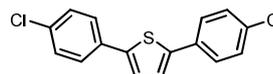
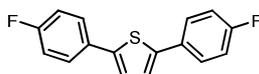
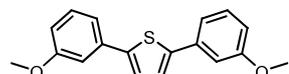
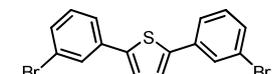
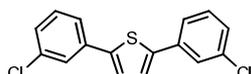
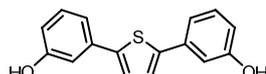
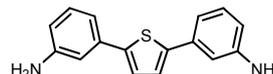
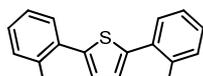
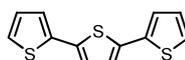
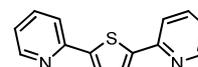
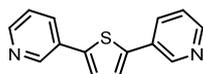
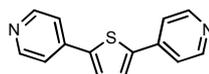
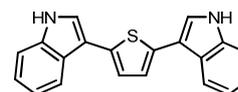
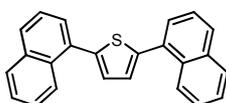
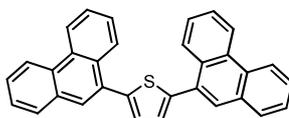
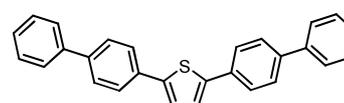
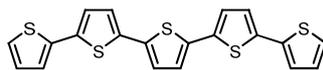
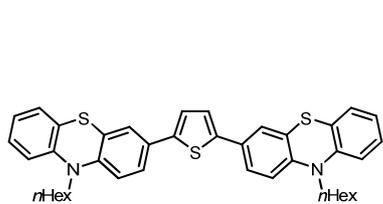
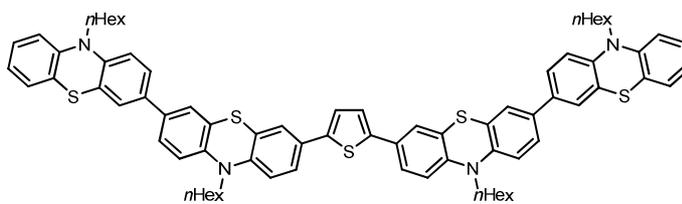
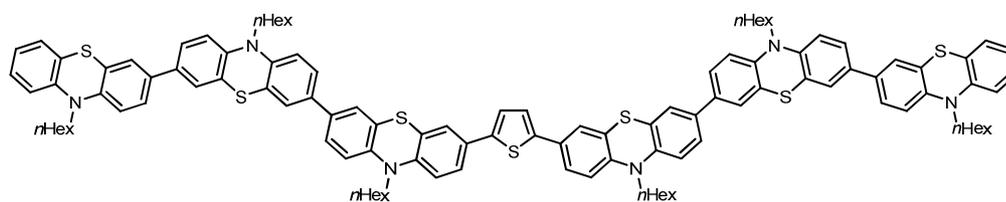
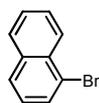
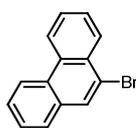
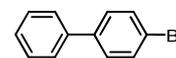
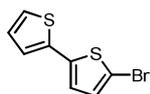
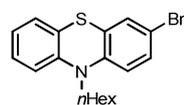
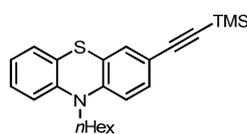
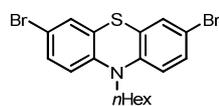
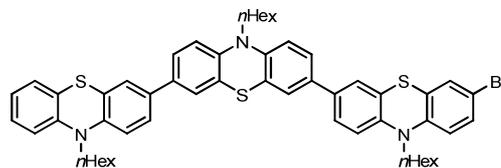
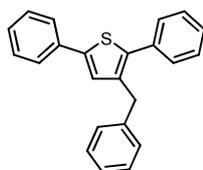
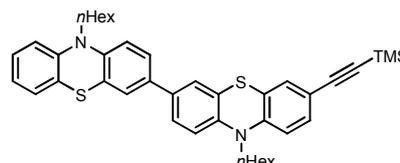


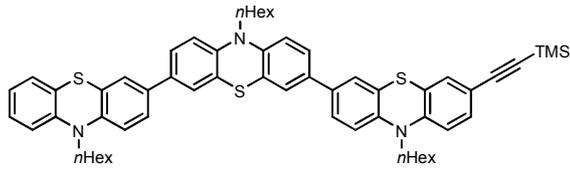
Abbildung 107: HPL-Chromatogramm der Verbindung **5v** (Eluent: *n*-Hexan:THF = 99.5:0.5, 1.5 mL/min, UV-Detektion bei 254 nm).

7 Molekülverzeichnis

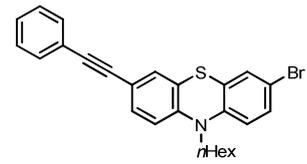
**1a****1b****1c****1d****1e****1f****1g****1h****1i****1j****1k****1l****1m****1n****1o****1p****1q****1r****1s****1t****1u****1v****1w****1x****1y****1z****1aa****1bb****1cc****1dd****1ee****2a****2b****2c****2d****2e****2f****2g****2h****2i****2j****2k****2l**

**2m****2n****2o****2p****3****4****5a****5b****5c****5d****5e****5f****5g****5h****5i****5j****5k****5l****5m****5n****5o****5p****5q****5r****5s**

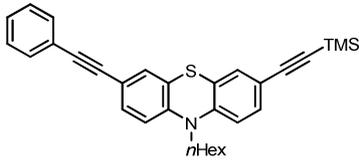
**5t****5u****5v****6a****6b****6c****6d****7****8****9****10****11****12****13**



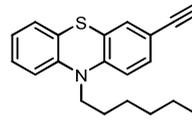
14



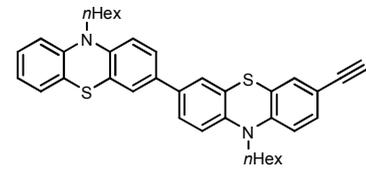
15



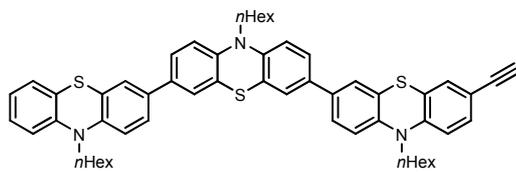
16



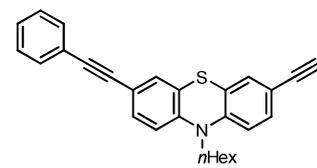
17



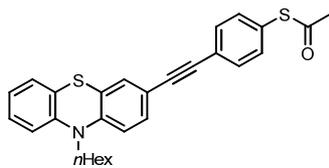
18



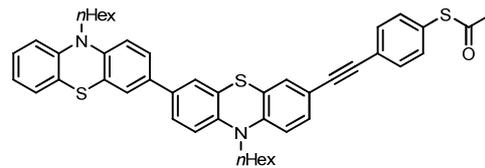
19



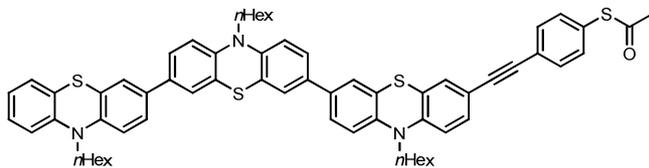
20



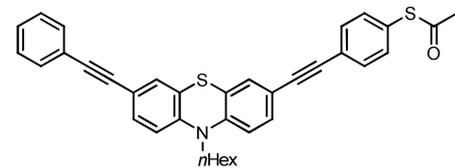
21



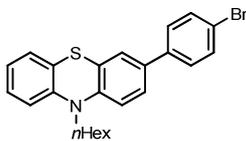
22



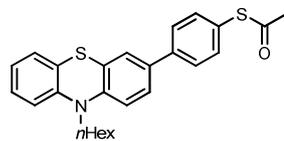
23



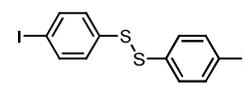
24



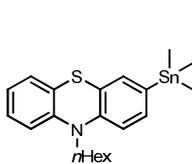
25



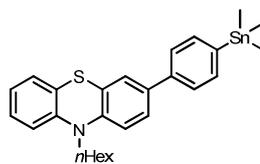
26



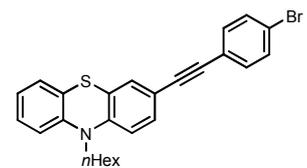
27



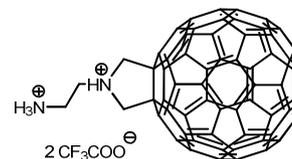
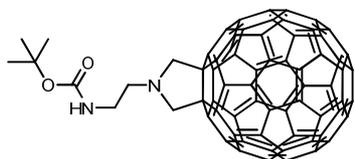
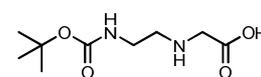
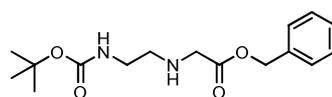
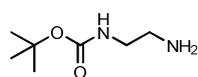
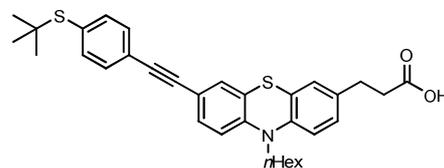
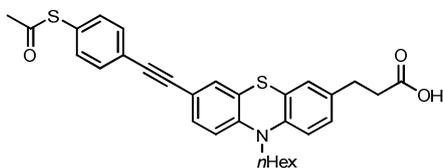
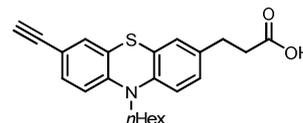
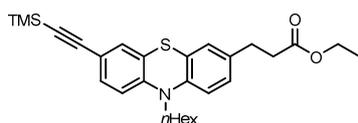
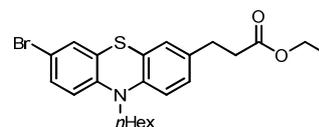
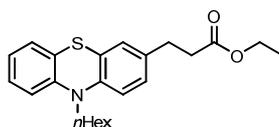
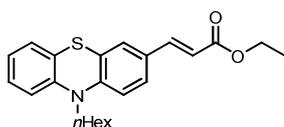
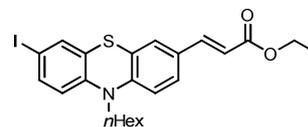
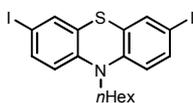
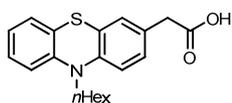
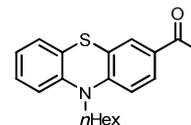
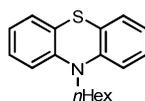
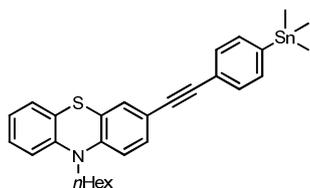
28

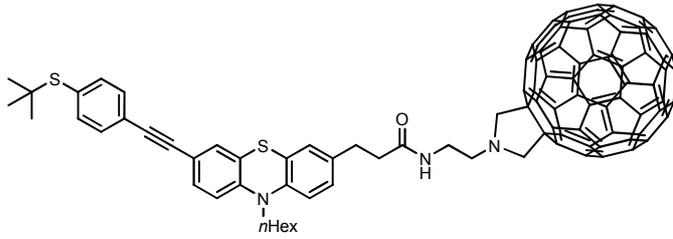
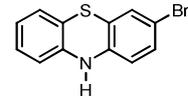


29



30



**49****50**

8 Literaturverzeichnis

- ¹ J. S. Kilby, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1976**, *23*, 648-654. DOI: [10.1109/T-ED.1976.18467](https://doi.org/10.1109/T-ED.1976.18467)
- ² (a) G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *19*, 114-117.
(b) G. E. Moore, *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86*, 1, 82-85. DOI: [10.1109/5.658761](https://doi.org/10.1109/5.658761)
- ³ M. Hilbert, P. López, *Science* **2011**, *332*, 60-65. DOI: [10.1126/science.1200970](https://doi.org/10.1126/science.1200970)
- ⁴ W. Thierse; „Traditionswahrung und Modernisierung – Sozialdemokratie in der Entscheidung.“, Hrsg.: Friedrich-Ebert-Stiftung, **2003**, 46-64.
- ⁵ K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233-1271. DOI: [10.1021/cr050156n](https://doi.org/10.1021/cr050156n)
- ⁶ (a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827-838. DOI: [10.1039/b614393h](https://doi.org/10.1039/b614393h)
(b) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451. DOI: [10.1021/cm049391x](https://doi.org/10.1021/cm049391x)
(c) L. L. Miller, K. R. Mann, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417-423. DOI: [10.1021/ar9600446](https://doi.org/10.1021/ar9600446)
- ⁷ K. Memminger, „Cyclische und oligomere Phenothiazin-Derivate – Modelle für neuartige Lochtransportmaterialien“, Dissertation, Heidelberg **2007**.
- ⁸ (a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3723-3726. DOI: [10.1021/ol0066328](https://doi.org/10.1021/ol0066328)
(b) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619-8624. DOI: [10.1016/S0040-4039\(01\)01848-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01848-2)
(c) C. S. Krämer, T. J. Zimmermann, M. Sailer, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2002**, *9*, 1163-1170. DOI: [10.1055/s-2002-32527](https://doi.org/10.1055/s-2002-32527)
(d) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534-3548. DOI: [10.1002/ejoc.200300250](https://doi.org/10.1002/ejoc.200300250)
(e) M. Sailer, M. Nonnenmacher, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 423-435. DOI: [10.1002/ejoc.200500539](https://doi.org/10.1002/ejoc.200500539)
(f) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614. DOI: [10.1002/chem.200701341](https://doi.org/10.1002/chem.200701341)
(g) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800. DOI: [10.1021/ol800920d](https://doi.org/10.1021/ol800920d)
(h) A. W. Franz, L. N. Popa, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 469-475. DOI: [10.1039/b814850c](https://doi.org/10.1039/b814850c)
(i) X. Kong, A. P. Kulkarni, A. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8992-8999. DOI: [10.1021/ma035087y](https://doi.org/10.1021/ma035087y)
- ⁹ J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1656-1657. DOI: [10.1039/C19680001656](https://doi.org/10.1039/C19680001656)
- ¹⁰ S. S. C. Chu, D. van d. Helm, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1179-1183. DOI: [10.1107/S056774087500475X](https://doi.org/10.1107/S056774087500475X)
- ¹¹ C. P. Brock, P. J. DeLaLuz, M. Golinski, M. A. Lloyd, T. C. Vanaman, D. S. Watt, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 713-719. DOI: [10.1107/S0108768196000201](https://doi.org/10.1107/S0108768196000201)
- ¹² L. N. Domelsmith, L. L. Munchausen, K. N. Houck, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6506-6514. DOI: [10.1021/ja00462a007](https://doi.org/10.1021/ja00462a007)
- ¹³ D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737-4743. DOI: [10.1021/jp990399h](https://doi.org/10.1021/jp990399h)
- ¹⁴ W. E. Geiger Jr., A. H. Maki, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2387-2394. DOI: [10.1021/j100684a027](https://doi.org/10.1021/j100684a027)
- ¹⁵ S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-833. DOI: [10.1021/cr60171a003](https://doi.org/10.1021/cr60171a003)
- ¹⁶ (a) A. Bernthsen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1883**, *13*, 2896-2904.
(b) A. Bernthsen (Badische Anilin and Soda Fabrik, Germany), U.S. Pat. Appl. Publ. **1883**, US282835.
- ¹⁷ S. P. Massie, P. K. Kadab, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 347-348. DOI: [10.1021/jo01109a022](https://doi.org/10.1021/jo01109a022)

- ¹⁸ P. B. Madrid, W. E. Polgar, L. Toll, M. J. Tanga, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3014-3017. DOI: [10.1016/j.bmcl.2007.03.064](https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.03.064)
- ¹⁹ S. V. Flip, I. A. Silberg, E. Surducan, M. Vlassa, V. Surducan, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 337-345. DOI: [10.1080/00397919808005727](https://doi.org/10.1080/00397919808005727)
- ²⁰ (a) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 181-188. DOI: [10.1039/JR9350000181](https://doi.org/10.1039/JR9350000181)
(b) W. J. Evans, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1263-1265. DOI: [10.1039/JR9350001263](https://doi.org/10.1039/JR9350001263)
- ²¹ K. Gupta, R. Gupta, R. R. Gupta, M. Kumar, *Heterocycl. Commun.* **2002**, *8*, 265-270. DOI: [10.1515/HC.2002.8.3.265](https://doi.org/10.1515/HC.2002.8.3.265)
- ²² J. I. G. Cadogan, S. Kulik, C. Thomson, M. J. Todd, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2437-2441. DOI: [10.1039/J39700002437](https://doi.org/10.1039/J39700002437)
- ²³ X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3728-3743. DOI: [10.1039/c0cs00194e](https://doi.org/10.1039/c0cs00194e)
- ²⁴ D. Vuillaume: "The Oxford handbook of nanoscience and nanotechnology". Hrsg.: A.V. Narlikar, Y.Y. Fu. Oxford university press **2010**, Band III, Kap. 9, S. 3312-3342. arXiv:0902.0213v1
- ²⁵ R. M. Metzger, P. Day, G. Papavassiliou, "Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics" (NATO ASI Series B248), Springer, **1991**, 659-666.
- ²⁶ R. Waser, "Nanoelectronics and Information Technology: Materials, Processes, Devices", Wiley-VCH, **2005**, Kap. 20.
- ²⁷ The FP7-ICT Coordination Action OPERA, The European Commission's DG INFSO Unit G5 "Photonics", „An Overview of OLAE Innovation Clusters and Competence Centres“, **2011**.
- ²⁸ A. Colsmann, „Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente“, Disstertation, Karlsruhe **2008**.
- ²⁹ (a) R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *App. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061111-1-061111-3. DOI: [10.1063/1.2268354](https://doi.org/10.1063/1.2268354)
(b) H. Sasabe, J. Kido, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 621-630. DOI: [10.1021/cm1024052](https://doi.org/10.1021/cm1024052)
(c) L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wanga, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392-6407. DOI: [10.1039/b926348a](https://doi.org/10.1039/b926348a)
- ³⁰ (a) R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *App. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061111-1-061111-3. DOI: [10.1063/1.2268354](https://doi.org/10.1063/1.2268354)
(b) H. Sasabe, J. Kido, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 621-630. DOI: [10.1021/cm1024052](https://doi.org/10.1021/cm1024052)
(c) L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wanga, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392-6407. DOI: [10.1039/b926348a](https://doi.org/10.1039/b926348a)
- ³¹ (a) A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735. DOI: [10.1021/cr9002984](https://doi.org/10.1021/cr9002984)
(b) B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2007**, *15*, 659-676. DOI: [10.1002/ppp.788](https://doi.org/10.1002/ppp.788)
(c) H. Neugebauer, M. A. Loi, C. Winder, N. S. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 201-209. DOI: [10.1016/j.solmat.2004.02.025](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.025)
- ³² V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5524-5532. DOI: [10.1002/1521-3765\(20021216\)8:24<5524::AID-CHEM5524>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5524::AID-CHEM5524>3.0.CO;2-J)
- ³³ (a) I. Langmuir, V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1351-1360. DOI: [10.1021/ja01273a023](https://doi.org/10.1021/ja01273a023)
(b) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-2022. DOI: [10.1021/ja01309a011](https://doi.org/10.1021/ja01309a011)
(c) K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964-982. DOI: [10.1103/PhysRev.51.964](https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.964)
- ³⁴ (a) G. J. Ashwell, J. R. Sambles, A. S. Martin, W. G. Parker, M. Szablewski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *19*, 1374-1376. DOI: [10.1039/C39900001374](https://doi.org/10.1039/C39900001374)
(b) N. Okazaki, J. R. Sambles, *International Symposium on Organic Molecular Electronics (Nagoya, Japan)*, **18/19 May 2000**, 66-67.
(c) R. M. Metzger, T. Xu, I. R. J. Peterson, *Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7280-7290. DOI: [10.1021/jp011084g](https://doi.org/10.1021/jp011084g)
- ³⁵ R. M. Metzger, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4364-4396. DOI: [10.1039/B802804B](https://doi.org/10.1039/B802804B)

- ³⁶ S. K. Gupta, S. P. Koiry, A. K. Chauhan, N. Padma, D. K. Aswal, J. V. Yakhmi, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 256, 407-413. DOI: [10.1016/j.apsusc.2009.06.014](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.014)
- ³⁷ J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791-804. DOI: [10.1021/ar0000612](https://doi.org/10.1021/ar0000612)
- ³⁸ D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 568, 84-108. DOI: [10.1016/j.aca.2005.10.027](https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.027)
- ³⁹ F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151-256. DOI: [10.1016/S0079-6816\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00024-1)
- ⁴⁰ (a) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705-1707. DOI: [10.1126/science.271.5256.1705](https://doi.org/10.1126/science.271.5256.1705)
(b) M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2721-2732. DOI: [10.1021/ja973448h](https://doi.org/10.1021/ja973448h)
- ⁴¹ G. Leatherman, E. N. Durantini, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Rez, Y. Z. Liu, S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4006-4010. DOI: [10.1021/jp9831278](https://doi.org/10.1021/jp9831278)
- ⁴² C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422-424. DOI: [10.1002/cber.186900201183](https://doi.org/10.1002/cber.186900201183)
- ⁴³ (a) Y. S. Zalkind, M. A. Aizikovich, *J. Gen. Chem. USSR* **1937**, 7, 227-233.
(b) Y. S. Zalkind, M. A. Aizikovich, *Chem. Zentralbl.* **1937**, 108, 4783.
- ⁴⁴ G. Eglinton, A. R. J. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889-896. DOI: [10.1039/JR9590000889](https://doi.org/10.1039/JR9590000889)
- ⁴⁵ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320-3321. DOI: [10.1021/jo01056a511](https://doi.org/10.1021/jo01056a511)
- ⁴⁶ (a) R. Rossi, A. Carpita, C. Bigelli, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 523-526. DOI: [10.1016/S0040-4039\(00\)61928-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)61928-7)
(b) A. Lei, M. Srivastava, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1969-1971. DOI: [10.1021/jo011098i](https://doi.org/10.1021/jo011098i)
(c) N. G. Kundu, M. Pal, C. Chowdhury; *J. Chem. Res. Synop.* **1993**, 432-433.
(d) Q. Liu, D. J. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4371-4374. DOI: [10.1016/S0040-4039\(97\)00969-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00969-6)
(e) P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley, T. B. Marder, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 289-296. DOI: [10.1016/0020-1693\(94\)03881-3](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)03881-3)
(f) E. Merkul, D. Urselmann, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 238-242. DOI: [10.1002/ejoc.201001472](https://doi.org/10.1002/ejoc.201001472)
- ⁴⁷ (a) I. J. S. Fairlamb, P. S. Bäuerlein, L. R. Marrison, J. M. Dickinson, *Chem. Commun.* **2003**, 632-633. DOI: [10.1039/B212430K](https://doi.org/10.1039/B212430K)
(b) A. S. Batsanov, J. C. Collings, I. J. S. Fairlamb, J. P. Holland, J. A. K. Howard, Z. Lin, T. B. Marder, A. C. Parsons, R. M. Ward, J. Zhu, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 703-706. DOI: [10.1021/jo048428u](https://doi.org/10.1021/jo048428u)
- ⁴⁸ X. Meng, C. Li, B. Han, T. Wang, B. Chen, *Tetrahedron* **2010**, 66, 4029-4031. DOI: [10.1016/j.tet.2010.04.017](https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.04.017)
- ⁴⁹ S. Adimurthy, C. C. Malakar, U. Beifuss, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5648-5651. DOI: [10.1021/jo900246z](https://doi.org/10.1021/jo900246z)
- ⁵⁰ M. Shi, H.-x. Qian, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**; 20, 771-774. DOI: [10.1002/aoc.1139](https://doi.org/10.1002/aoc.1139)
- ⁵¹ (a) X. Jia, K. Yin, C. Li, J. Li, H. Bian, *Green Chem.* **2011**, 13, 2175-2178. DOI: [10.1039/c1gc15318h](https://doi.org/10.1039/c1gc15318h)
(b) K. Yin, C. Li, J. Li, X. Jia, *Green Chem.* **2011**, 13, 591-593. DOI: [10.1039/c0gc00413h](https://doi.org/10.1039/c0gc00413h)
- ⁵² (a) J.-H. Li, Y. Liang, X.-D. Zhang, *Tetrahedron* **2005**, 61, 1903-1907. DOI: [10.1016/j.tet.2004.12.026](https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.12.026)
(b) J. H. Li, Y. Liang, Y.-X. Xie, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4393-4396. DOI: [10.1021/jo0503310](https://doi.org/10.1021/jo0503310)
- ⁵³ V. Kumar, A. Chipeleme, K. Chibale, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 43-46. DOI: [10.1002/ejoc.200700859](https://doi.org/10.1002/ejoc.200700859)
- ⁵⁴ (a) W. Schroth, S. Dunger, F. Billig, R. Spitzner, R. Herzsuh, A. Vogt, T. Jende, G. Israel, J. Barche, D. Ströhl, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12677-12698. DOI: [10.1016/0040-4020\(96\)00752-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00752-1)
(b) M. Koreeda, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 446-447. DOI: [10.1021/jo962109o](https://doi.org/10.1021/jo962109o)

- (c) E. Block, M. Birringer, R. DeOrazio, J. Fabian, R. S. Glass, C. Guo, C. He, E. Lorange, Q. Qian, T. B. Schroeder, Z. Shan, M. Thiruvazhi, G. S. Wilson, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5052-5064. DOI: [10.1021/ja994134s](https://doi.org/10.1021/ja994134s)
- ⁵⁵ (a) A. J. Chalk, *Tetrahedron Letters*, **1972**, *33*, 3487-3490. DOI: [10.1016/S0040-4039\(01\)94079-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94079-1)
(b) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5224-5228. DOI: [10.1002/anie.200801136](https://doi.org/10.1002/anie.200801136)
- ⁵⁶ (a) K. Shin, K. Ogasawara, *Synlett* **1995**, 859-860. DOI: [10.1055/s-1995-5110](https://doi.org/10.1055/s-1995-5110)
(b) G. Abbiati, A. Arcadi, E. Beccalli, G. Bianchi, F. Marinelli, E. Rossi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3033-3039. DOI: [10.1016/j.tet.2006.01.041](https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.01.041)
- ⁵⁷ (a) T. Okitsu, D. Nakazawa, R. Taniguchi, A. Wada, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4967-4970. DOI: [10.1021/ol8020463](https://doi.org/10.1021/ol8020463)
(b) T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2007**, 2627-2629. DOI: [10.1039/b703397d](https://doi.org/10.1039/b703397d)
(c) X. Fu, J. Chen, G. Li, Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5608-5612. DOI: [10.1002/ange.200900951](https://doi.org/10.1002/ange.200900951)
- ⁵⁸ (a) T. Luu, E. Elliott, A. D. Slepko, S. Eisler, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 51-54. DOI: [10.1021/ol047931q](https://doi.org/10.1021/ol047931q)
(b) Y. Arakawa, S. Nakajima, R. Ishige, M. Uchimura, S. Kang, G.-i. Konishi, J. Watanabe, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8394-8398. DOI: [10.1039/c2jm16002a](https://doi.org/10.1039/c2jm16002a)
(c) C. Fouquey, J.-M. Lehn, J. J. Malthete, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1424-1426. DOI: [10.1039/C39870001424](https://doi.org/10.1039/C39870001424)
(d) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 195-242. DOI: [10.1021/cr00025a007](https://doi.org/10.1021/cr00025a007)
(e) T. Kitamura, C. H. Lee, Y. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 619-620. DOI: [10.1021/ja963203p](https://doi.org/10.1021/ja963203p)
- ⁵⁹ J. G. Rodriguez, R. Martin-Villamil, F. H. Cano, I. Fonseca, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, *5*, 709-714. DOI: [10.1039/A605468D](https://doi.org/10.1039/A605468D)
- ⁶⁰ Y. Kimura, M. Mori, A. Suzuki, A. Kobayashi, *Agric. Biol. Chem.* **1981**, *45*, 2915-2917. DOI: [10.1271/bbb1961.45.2915](https://doi.org/10.1271/bbb1961.45.2915)
- ⁶¹ (a) J.-S. Cheng, G.-F. Wei, Z.-L. Huang, *Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 579-587. DOI: [10.1163/156856707781749955](https://doi.org/10.1163/156856707781749955)
(b) M.V. Russo, A. Furlani, P. Altamura, I. Fratoddi, G. Polzonetti, *Polymer* **1997**, *38*, 3677-3690. DOI: [10.1016/S0032-3861\(96\)00925-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00925-1)
(c) M.V. Russo, A. Furlani, M. Cuccu, G. Polzonetti, *Polymer* **1996**, *37*, 1715-1722. DOI: [10.1016/0032-3861\(96\)83724-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)83724-4)
(d) X. Zhan, M. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2001**, *169*, 57-62. DOI: [10.1016/S1381-1169\(01\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00036-X)
- ⁶² P. Ruggli, A. Bolliger, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 626-637. DOI: [10.1002/hlca.19210040170](https://doi.org/10.1002/hlca.19210040170)
- ⁶³ D. Urselmann, „Funktionalisierte Oligophenothiazine zur Nanomanipulation“, Diplomarbeit **2009**.
- ⁶⁴ H. Irngartinger, M. Skipinski, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6781-6794. DOI: [10.1016/S0040-4020\(00\)00500-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00500-7)
- ⁶⁵ (a) K. E. Schulte, J. Reisch, L. Horner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 920. DOI: [10.1002/ange.19600722316](https://doi.org/10.1002/ange.19600722316)
(b) K. E. Schulte, J. Reisch, L. Horner, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1943-1954. DOI: [10.1002/cber.19620950813](https://doi.org/10.1002/cber.19620950813)
(c) K. E. Schulte, J. Reisch, N. Herrman, G. Bohn, *Arch. Pharm.* **1963**, *296*, 456-467. DOI: [10.1002/ardp.19632960708](https://doi.org/10.1002/ardp.19632960708)
- ⁶⁶ (a) J. Kagan, S. K. Arora, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4317-4320. DOI: [10.1021/jo00171a032](https://doi.org/10.1021/jo00171a032)
(b) J.-P. Beny, S. N. Dhawan, J. Kagan, S. Sundlass, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2201-2204. DOI: [10.1021/jo00132a047](https://doi.org/10.1021/jo00132a047)

- ⁶⁷ F. Freeman, H. Lu, Q. Zeng, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4350-4354. DOI: [10.1021/jo00094a062](https://doi.org/10.1021/jo00094a062)
- ⁶⁸ M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. E. Katz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9414-9423. DOI: [10.1021/ja035143a](https://doi.org/10.1021/ja035143a)
- ⁶⁹ X. M. Hong, H. E. Katz, A. J. Lovinger, B.-C. Wang, K. Raghavachari, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4686-4691. DOI: [10.1021/cm010496z](https://doi.org/10.1021/cm010496z)
- ⁷⁰ R. Nakajima, T. Ise, Y. Takahashi, H. Yoneda, K. Tanaka, T. Hara, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95*, 535-536. DOI: [10.1080/10426509408034306](https://doi.org/10.1080/10426509408034306)
- ⁷¹ H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, K. Yase, *Adv. Mater.* **2001**, *5*, 313-317. DOI: [10.1002/1521-4095\(200103\)13:5<313::AID-ADMA313>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200103)13:5<313::AID-ADMA313>3.0.CO;2-0)
- ⁷² J. Hock, A. M. W. Cargill Thompson, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4257-4263. DOI: [10.1039/DT9960004257](https://doi.org/10.1039/DT9960004257)
- ⁷³ (a) F.J. Gommers, *Nematologica* **1971**, *18*, 458-462. DOI: [10.1039/10.1163/187529272X00052](https://doi.org/10.1039/10.1163/187529272X00052)
(b) C.-K. Wat, S. K. Prasad, E. A. Graham, S. Partington, T. Arnason, G. H. N. Towers, *Biochem. Syst. Ecol.* **1981**, *9*, 59-62. DOI: [10.1016/0305-1978\(81\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0305-1978(81)90060-0)
(c) A. Carpita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1919-1929. DOI: [10.1016/S0040-4020\(01\)96555-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)96555-X)
- ⁷⁴ R. Chandra, M.-P. Kunga, H. F. Kung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1350-1352. DOI: [10.1016/j.bmcl.2005.11.055](https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.11.055)
- ⁷⁵ E. Bey, S. Marchais-Oberwinkler, R. Werth, M. Negri, Y. A. Al-Soud, P. Kruchten, A. Oster, M. Frotscher, B. Birk, R. W. Hartmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6725-6739. DOI: [10.1021/jm8006917](https://doi.org/10.1021/jm8006917)
- ⁷⁶ O. D. Lopez, D. R. St. Laurent, J. Goodrich, J. L. Romine, M. Serrano-Wu, F. Yang, R. Kakarla, X. Yang, Y. Qiu, L. B. Snyder, WO Pat. Appl. Publ. **2011**, WO2011/082077.
- ⁷⁷ D. Antovic, „Sonogashira-Glaser-Cyclisierungssequenz zur Synthese von Diarylthiophenen“, Bachelorarbeit, Düsseldorf **2010**.
- ⁷⁸ C.-M. Chu, Z. Tu, P. Wu, C.-C. Wang, J.-T. Liu, C.-W. Kuo, Y.-H. Shin, C.-F. Yao, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3878-3885. DOI: [10.1016/j.tet.2009.02.074](https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.02.074)
- ⁷⁹ A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845. DOI: [10.1021/ja028865v](https://doi.org/10.1021/ja028865v)
- ⁸⁰ (a) T. J. Dingemans, N. S. Murthy, E. T. Samulski, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8845-8860. DOI: [10.1021/jp010869j](https://doi.org/10.1021/jp010869j)
(b) M. Melucci, G. Barbarella, M. Zambianchi, P. Di Pietro, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4821-4828. DOI: [10.1021/jo035723q](https://doi.org/10.1021/jo035723q)
(c) M. Montserrat Martínez, M. Peña-López, J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3892-3898. DOI: [10.1039/C2OB25123J](https://doi.org/10.1039/C2OB25123J)
(d) C. van Pham, A. Burkhardt, R. Shabana, D. D. Cunningham, H. B. Mark Jr., H. Zimmer, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *46*, 153-168. DOI: [10.1080/10426508909412061](https://doi.org/10.1080/10426508909412061)
- ⁸¹ K. Deilhof, „Synthese von thiophenverbrückten Oligophenothiazinen“, Bachelorarbeit, Düsseldorf **2012**.
- ⁸² A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Synthesis* **2008**, *7*, 1121-1125. DOI: [10.1055/s-2008-1032118](https://doi.org/10.1055/s-2008-1032118)
- ⁸³ M. Sailer, R.-A. Gropeanu, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7509-7512. DOI: [10.1021/jo034555z](https://doi.org/10.1021/jo034555z)
- ⁸⁴ B. Trofimov, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 41. DOI: [10.1002/zfch.19860260202](https://doi.org/10.1002/zfch.19860260202)
- ⁸⁵ S. A. Lee, S. Hotta, F. Nakanishi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1827-1833. DOI: [10.1021/jp9930604](https://doi.org/10.1021/jp9930604)
- ⁸⁶ D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsch, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16991-16998. DOI: [10.1021/j100046a027](https://doi.org/10.1021/j100046a027)
- ⁸⁷ P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8661-8669. DOI: [10.1021/jp9804289](https://doi.org/10.1021/jp9804289)
- ⁸⁸ A. W. Schüttelkopf, D. M. F. van Aalten, *Acta Crystallogr.* **2004**, *D60*, 1355-1363. DOI: [10.1107/S0907444904011679](https://doi.org/10.1107/S0907444904011679)
- ⁸⁹ J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mat.* **1995**, *7*. DOI: [10.1002/adma.19950070608](https://doi.org/10.1002/adma.19950070608)

- ⁹⁰ Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Wallingford (CT), **2004**.
- ⁹¹ a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. DOI: [10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)
b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377. DOI: [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304)
c) R. G. Parr, W. Yang, "Density-functional theory of atoms and molecules", Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.
- ⁹² R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654. DOI: [10.1063/1.438955](https://doi.org/10.1063/1.438955)
- ⁹³ X. M. Hong, H. E. Katz, A. J. Lovinger, B.-C. Wang, K. Raghavachari, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4686-4691. DOI: [10.1021/cm010496z](https://doi.org/10.1021/cm010496z)
- ⁹⁴ (a) V. Žutić, V. Svetličić, J. Clavilier, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *219*, 183-195. DOI: [10.1016/0022-0728\(87\)85039-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85039-8)
(b) V. Svetličić, V. Žutić, J. Clavilier, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *233* 199-210. DOI: [10.1016/0022-0728\(87\)85016-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85016-7)
(c) V. Svetličić, J. Clavilier, V. Žutić, J. Chevalet, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *312*, 205-218. DOI: [10.1016/0022-0728\(91\)85154-H](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85154-H)
(d) V. Svetličić, J. Clavilier, V. Žutić, J. Chevalet, K. Elachi, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 145-160. DOI: [10.1016/0022-0728\(93\)80052-J](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80052-J)
(e) J. Clavilier, V. Svetličić, V. Žutić, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 129-135. DOI: [10.1016/0022-0728\(95\)04250-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04250-4)
- ⁹⁵ D. J. Campbell, D. A. Higgins, R. M. Corn, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3681-3689. DOI: [10.1021/j100372a060](https://doi.org/10.1021/j100372a060)
- ⁹⁶ C. Morari, D. Bogdan, I. Turcu, *Cent. Eur. J. Phys.* **2009**, *7*, 332-339. DOI: [10.2478/s11534-008-0128-8](https://doi.org/10.2478/s11534-008-0128-8)
- ⁹⁷ (a) C. S. Barkschat, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, T. J. J. Müller, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 52-63. DOI: [10.1021/cm901514t](https://doi.org/10.1021/cm901514t)
(b) A. W. Franz, S. Stoycheva, M. Himmelhaus, Thomas J. J. Müller, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*. DOI: [10.3762/bjoc.6.72](https://doi.org/10.3762/bjoc.6.72)
- ⁹⁸ (a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638. DOI: [10.1021/ja00479a077](https://doi.org/10.1021/ja00479a077)
(b) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524. DOI: [10.1002/anie.198605081](https://doi.org/10.1002/anie.198605081)
(c) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803-815. DOI: [10.1055/s-1992-26230](https://doi.org/10.1055/s-1992-26230)
- ⁹⁹ (a) H. B. Stoner, J. M. Barnes, J. I. Duff, *Br. J. Pharmacol. Chemother.* **1955**, *10*, 16-25. PMC-ID: [PMC1509475](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1509475/)
(b) J. M. Barnes, H. B. Stoner, *Br. J. Ind. Med.* **1958**, *15*, 15-22. PMC-ID: [PMC1038436](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1038436/)
- ¹⁰⁰ (a) R. Usón, J. Vicente, J. A. Cirac, M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 105-112. DOI: [10.1016/S0022-328X\(00\)84669-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84669-0)
(b) M. P. Gamasa, J. Gimeno, I. Godefroy, E. Lastra, B. M. Martín-Vaca, S. García-Granda, A. Gutierrez-Rodriguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1901-1906. DOI: [10.1039/DT9950001901](https://doi.org/10.1039/DT9950001901)
(c) N. Meyer, S. Sivanathan, F. Mohr, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1244-1247. DOI: [10.1016/j.jorganchem.2010.10.060](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.10.060)

- ¹⁰¹(a) Z.-L. Cheng, R. Skouta, H. Vazquez, J. R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 353-357. DOI: [10.1038/NNANO.2011.66](https://doi.org/10.1038/NNANO.2011.66)
(b) W. Chen, J. R. Widawsky, H. Vazquez, S. T. Schneebeli, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17160-17163. DOI: [10.1021/ja208020j](https://doi.org/10.1021/ja208020j)
- ¹⁰²Y. S. Park, A. C. Whalley, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, C. Nuckolls, L. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768-15769. DOI: [10.1021/ja0773857](https://doi.org/10.1021/ja0773857)
- ¹⁰³S. Boutet, B. Jousseau, T. Toupance, M. Biesemans, R. Willem, C. Labrugère, L. Delattre, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1803-1811. DOI: [10.1021/cm047886g](https://doi.org/10.1021/cm047886g)
- ¹⁰⁴(a) E. Osawa, *Kagaku* **1970**, *25*, 854-863.
(b) Z. Yoshida, E. Osawa, *Kagaku Dojin*. **1971**, *22*, 174-178.
- ¹⁰⁵H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163. DOI: [10.1038/318162a0](https://doi.org/10.1038/318162a0)
- ¹⁰⁶T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203-207. DOI: [10.1016/0009-2614\(86\)80455-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80455-9)
- ¹⁰⁷a) W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147-149. DOI: [10.1038/353147a0](https://doi.org/10.1038/353147a0)
b) S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408-410. DOI: [10.1126/science.254.5030.408](https://doi.org/10.1126/science.254.5030.408)
c) K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries, *Science* **1991**, *254*, 410-412. DOI: [10.1126/science.254.5030.410](https://doi.org/10.1126/science.254.5030.410)
- ¹⁰⁸(a) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189-1192. DOI: [10.1002/ange.19931050807](https://doi.org/10.1002/ange.19931050807)
(b) A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138-1141. DOI: [10.1002/anie.199311381](https://doi.org/10.1002/anie.199311381)
(c) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 1-65.
- ¹⁰⁹R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464. DOI: [10.1016/0009-2614\(86\)87079-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)87079-8)
- ¹¹⁰Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980. DOI: [10.1021/ja00036a056](https://doi.org/10.1021/ja00036a056)
- ¹¹¹A. Hirsch, *Synthesis* **1995**, 895-913. DOI: [10.1055/s-1995-4046](https://doi.org/10.1055/s-1995-4046)
- ¹¹²(a) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunhel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808-810. DOI: [10.1002/ange.19921040642](https://doi.org/10.1002/ange.19921040642)
(b) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunhel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766-768. DOI: [10.1002/anie.199207661](https://doi.org/10.1002/anie.199207661)
- ¹¹³(a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wasserman, *Science* **1992**, *256*, 822-825. DOI: [10.1126/science.256.5058.822](https://doi.org/10.1126/science.256.5058.822)
(b) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479-481. DOI: [10.1038/357479a0](https://doi.org/10.1038/357479a0)
(b) D. A. Dixon, N. Matsuzawa, T. Fukunaga, F. N. Tebbe, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6107-6110. DOI: [10.1021/j100194a001](https://doi.org/10.1021/j100194a001)
- ¹¹⁴(a) A. A. Gakh, A. A. Tuinman, J. L. Adcock, R. A. Sachleben, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 819-820. DOI: [10.1021/ja00081a073](https://doi.org/10.1021/ja00081a073)
(b) A. A. Tuinman, A. A. Gakh, J. L. Adcock, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5885-5886. DOI: [10.1021/ja00066a091](https://doi.org/10.1021/ja00066a091)
(c) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1230-1232. DOI: [10.1039/C39930001230](https://doi.org/10.1039/C39930001230)
(d) R. Taylor, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, J. H. Holloway, E. G. Hope, G. J. Langley, *Nature* **1992**, *355*, 27-28. DOI: [10.1038/355027b0](https://doi.org/10.1038/355027b0)
- ¹¹⁵(a) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061-1067. DOI: [10.1002/cber.19931260428](https://doi.org/10.1002/cber.19931260428)

- (b) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429. DOI: [10.1002/ange.19941061314](https://doi.org/10.1002/ange.19941061314)
- (c) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368. DOI: [10.1002/anie.199413661](https://doi.org/10.1002/anie.199413661)
- ¹¹⁶ C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959. DOI: [10.1002/cber.19931260829](https://doi.org/10.1002/cber.19931260829)
- ¹¹⁷ (a) H. Tokuyama, M. Nakamura, E. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7429–7432. DOI: [10.1016/S0040-4039\(00\)60144-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60144-2)
- (b) A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383–1385. DOI: [10.1002/ange.19921041019](https://doi.org/10.1002/ange.19921041019)
- (c) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1605–1606. DOI: [10.1021/ja00057a072](https://doi.org/10.1021/ja00057a072)
- (d) M. R. Banks, J. I. G. Cadogan, I. Gosney, P. K. G. Hodgson, P. R. R. Langridge-Smith, J. R. A. Millar, A. T. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 885–886. DOI: [10.1039/C39950000885](https://doi.org/10.1039/C39950000885)
- ¹¹⁸ (a) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1296–1298. DOI: [10.1039/C39930001296](https://doi.org/10.1039/C39930001296)
- (b) M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594–1595. DOI: [10.1021/ja00057a065](https://doi.org/10.1021/ja00057a065)
- ¹¹⁹ (a) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301–7302. DOI: [10.1021/ja00044a055](https://doi.org/10.1021/ja00044a055)
- (b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157–161. DOI: [10.1021/ar00015a009](https://doi.org/10.1021/ar00015a009)
- (c) A. Skiebe, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 335–336. DOI: [10.1039/C39940000335](https://doi.org/10.1039/C39940000335)
- ¹²⁰ M. Prato, Q. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3613–3615. DOI: [10.1021/jo00066a008](https://doi.org/10.1021/jo00066a008)
- ¹²¹ M. S. Meier, M. Poplawaska, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4524–4525. DOI: [10.1021/jo00069a007](https://doi.org/10.1021/jo00069a007)
- ¹²² S. Yamago, H. Tokuyama, E. Nakamura, M. Prato, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4796–4798. DOI: [10.1021/jo00070a009](https://doi.org/10.1021/jo00070a009)
- ¹²³ (a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537–546. DOI: [10.1002/adma.19970090704](https://doi.org/10.1002/adma.19970090704)
- (b) D.M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695–703. DOI: [10.1021/ar990144m](https://doi.org/10.1021/ar990144m)
- (c) D.M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22–36. DOI: [10.1039/b106962b](https://doi.org/10.1039/b106962b)
- (d) T. M. Figueira-Duarte, A. Gegout, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 109–119. DOI: [10.1039/B609383C](https://doi.org/10.1039/B609383C)
- ¹²⁴ H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545–550. DOI: [10.1016/S0009-2614\(96\)01244-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(96)01244-4)
- ¹²⁵ S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube, F. Effenberger, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3502–3508. DOI: [10.1063/1.478218](https://doi.org/10.1063/1.478218)
- ¹²⁶ (a) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8323–8327. DOI: [10.1016/j.tetlet.2006.09.076](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.076)
- (b) N. Bucci, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8329–8332. DOI: [10.1016/j.tetlet.2006.09.075](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.09.075)
- (c) S. Moribe, H. Yonemura, S. Yamada, *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 247–253. DOI: [10.1016/j.crci.2005.09.006](https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.09.006)
- (d) H. Kawauchi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, D.-M. S. Islam, Y. Araki, O. Ito, K.-i. Yamanaka, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5878–5884. DOI: [10.1021/jp800716e](https://doi.org/10.1021/jp800716e)
- (d) Dongbo Mi, J.-H. Kima, F. Xu, S.-H. Lee, S. C. Yoon, W. S. Shin, S.-J. Moon, C. Lee, D.-H. Hwang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1182–1187. DOI: [10.1016/j.solmat.2010.12.052](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.052)
- ¹²⁷ J. Schlegel, „Thiosubstituierte Oligophenothiazine“, Bachelorarbeit, Düsseldorf **2011**.
- ¹²⁸ Z. Shi, L. Wang, H. Wang, X. Cao, H. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 595–598. DOI: [10.1021/ol062793l](https://doi.org/10.1021/ol062793l)
- ¹²⁹ H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842. DOI: [10.1021/ja993622x](https://doi.org/10.1021/ja993622x)

- ¹³⁰A. Alagic, A. Koprianiuk, R. Kluger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8036-8043. DOI: [10.1021/ja050339r](https://doi.org/10.1021/ja050339r)
- ¹³¹B. J. Evans, J. T. Doi, W. K. Musker, Phosphorus, Sulfur *Silicon Relat. Elem.* **1992**, *73*, 5-13. DOI: [10.1080/10426509208034425](https://doi.org/10.1080/10426509208034425)
- ¹³²R. Krishnamurti, H. G. Kuivila, N. S. Shaik, J. Zubieta, *Organometallics* **1991**, *10*, 423-431. DOI: [10.1021/jo00003a017](https://doi.org/10.1021/jo00003a017)
- ¹³³L. Sebo, B. Schweizer, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 80-92. DOI: [10.1002/\(SICI\)1522-2675\(20000119\)83:1<80::AID-HLCA80>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2675(20000119)83:1<80::AID-HLCA80>3.0.CO;2-P)
- ¹³⁴A. W. Franz, „Funktionale (Oligo)Phenothiazine zum Aufbau von Hybridmaterialien und zur Oberflächenmodifikation“, Dissertation, Düsseldorf **2008**.
- ¹³⁵L. Gaina, D. Porumb, I. Silaghi-Dumitrescu, C. Cristea, L. Silaghi-Dumitrescu, *Can. J. Chem* **2010**, *88*, 42-49. DOI: [10.1139/V09-163](https://doi.org/10.1139/V09-163)
- ¹³⁶H. Bauer, F. Stier, C. Petry, A. Knorr, C. Stadler, H. A. Staab, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3255-3278. DOI: [10.1002/1099-0690\(200109\)2001:17<3255::AID-EJOC3255>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200109)2001:17<3255::AID-EJOC3255>3.0.CO;2-0)
- ¹³⁷T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287-1289. DOI: [10.1016/S0040-4039\(00\)76825-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)76825-0)
- ¹³⁸a) S. Ono, T. Yoshida, K. Maeda, K. Kosaka, Y. Inoue, T. Imada, C. Fukaya, N. Nakamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 1694-1712.
b) G. Cristalli, E. Camaioni, S. Vittori, R. Volpini, P. A. Borea, A. Conti, S. Dionisotti, E. Ongini, A. Monopoli, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 1462-1472. DOI: [10.1021/jm00009a007](https://doi.org/10.1021/jm00009a007)
- ¹³⁹K. Kordatos, T. Da Ros, S. Bosi, E. Vázquez, M. Bergamin, C. Cusan, F. Pellarini, V. Tomberli, B. Baiti, D. Pantarotto, V. Georgakilas, G. Spalluto, M. Prato, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4915-4920. DOI: [10.1021/jo015608k](https://doi.org/10.1021/jo015608k)
- ¹⁴⁰D. Muller, I. Zeltser, G. Bitan, C. Gilon, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 411-416. DOI: [10.1021/jo961580e](https://doi.org/10.1021/jo961580e)
- ¹⁴¹M. Hauck, „Phenothiazin als Donorkomponente in kreuzförmigen Fluorophoren, symmetrischen Triaden und Merocyaninen“, Disstertation, Düsseldorf **2010**.
- ¹⁴²N. Bucci, „Oligophenothiazin-C₆₀-Diaden als Modelle für lichtsichtbare funktionale Systeme“, Dissertation, Heidelberg **2006**.
- ¹⁴³(a) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799. DOI: [10.1021/ja00074a056](https://doi.org/10.1021/ja00074a056)
(b) M. Maggini, G. Scorrano, A. Bianco, C. Toniolo, R. P. Sijbesma, F. Wudl, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 305-306. DOI: [10.1039/C39940000305](https://doi.org/10.1039/C39940000305)
(c) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234. DOI: [10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
- ¹⁴⁴(a) A. S. Karpov, F. Rominger, T. J. J. Müller, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4382-4391. DOI: [10.1039/B511861A](https://doi.org/10.1039/B511861A)
(b) D. Rodríguez, A. Navarro, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1497-1500. DOI: [10.1021/ol991391t](https://doi.org/10.1021/ol991391t)
- ¹⁴⁵(a) D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 45-56. DOI: [10.1016/S0022-328X\(00\)89260-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)89260-8)
(b) H. Irngartinger, M. Skipinski, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 917-922. DOI: [10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199904\)1999:4<917::AID-EJOC917>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199904)1999:4<917::AID-EJOC917>3.0.CO;2-B)
- ¹⁴⁶B. Willy, „Mikrowellengestützte Synthesen stickstoff- und schwefelhaltiger Heterozyklen im Ein-Topf-Verfahren“, Dissertation, Düsseldorf **2009**.
- ¹⁴⁷G. Jones II, W. R. Jackson, C. Y. Choi, W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294-300. DOI: [10.1021/j100248a024](https://doi.org/10.1021/j100248a024)
- ¹⁴⁸P. Zanello, Ferrocenes (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), **1995**, 317-430, VCH, Weinheim.
- ¹⁴⁹M. Sailer, „Elektronische Kommunikation auf molekularer Ebene: Aufbau und Untersuchung höherer Phenothiazin-Oligomere und -Polymere“, Dissertation, Heidelberg **2006**.

-
- ¹⁵⁰H. Yang, Y. Li, M. Jiang, J. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5652-5660. DOI: [10.1002/chem.201003711](https://doi.org/10.1002/chem.201003711)
- ¹⁵¹L. Cheng, L. Liu, H. Jia, D. Wang, Y.-J. Chen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4650-4653. DOI: [10.1021/jo9006688](https://doi.org/10.1021/jo9006688)
- ¹⁵²K. Kulbitski, G. Nisnevich, M. Gandelman, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1438-1442. DOI: [10.1002/adsc.201100145](https://doi.org/10.1002/adsc.201100145)
- ¹⁵³U. Boas, A. Dhanabalan, D. R. Greve, E. W. Meijer, *Synlett* **2001**, 634-636. DOI: [10.1055/s-2001-13361](https://doi.org/10.1055/s-2001-13361)